



**UNIVERSITE DE LA REUNION
UFR DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**Mémoire de stage
Master 2 mention « Sciences du vivant »
Spécialité « Valorisation des Ressources Naturelles »**

présenté par

Alexandre CHEN-YEN-SU

<p>Analyse morphologique et profils aromatique, sensoriel du cacao du Sambirano</p>
--

soutenu publiquement le 18 juin 2014

Composition du jury

Monsieur Maurice AKNIN
Madame Anne BIALECKI
Monsieur Laurent DUFOSSE
Madame Isabelle GRONDIN
Monsieur Bertrand ILLIEN

Professeur - Université de La Réunion
Professeur - Université de La Réunion
Professeur - Université de La Réunion
Maître de Conférences - HDR - Université de La Réunion
Professeur - Université de La Réunion

Maître de stage

Monsieur Frédéric DESCROIX

Ingénieur de recherche - Cirad, La Réunion

Encadrants

Madame Sophie ASSEMAT
Monsieur Fabrice DAVRIEUX
Monsieur Alain SHUM-CHEONG-SING

Chargée de recherche - Cirad, La Réunion
Chargé de recherche - HDR - Cirad, La Réunion
Maître de Conférences - HDR - Université de La Réunion

Remerciements

Il apparaît opportun de commencer ce rapport de stage par des remerciements, à ceux qui m'ont beaucoup appris au cours de ce stage, et à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce stage un moment très profitable.

Je remercie M. Gilles Mandret de m'avoir donné la possibilité de faire mon stage au sein du Cirad et M. Bertrand Illien de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire (LCSNSA) durant ces 5 mois.

Aussi, je souhaite exprimer toute ma gratitude envers mon maître de stage, M. Frédéric Descroix, pour sa patience et son accueil.

Je tiens à remercier vivement mes encadrants de stage Sophie et Fabrice pour leur disponibilité, leur écoute et leurs conseils avisés. Merci à Sophie, pour le temps qu'elle m'a consacré tout au long de cette période, sachant répondre à toutes mes interrogations ; sans oublier sa participation au cheminement de ce rapport. Je souhaite aussi remercier Fabrice d'avoir répondu à mes questions.

Pour son accompagnement durant le stage, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Alain Shum-Cheong-Sing. Merci pour sa confiance, son soutien, son admirable suivi, ses conseils, sa bienveillance et sa disponibilité.

Merci à Mathilde pour l'aide, le temps que tu m'as accordé et d'avoir partagé avec moi ton expérience.

Je remercie tous les autres membres du personnel de la Coopérative Bourbon Pointu (Jean-Pierre, Inel, Renaud et Christine) qui ont mis tout en œuvre pour que mon stage se déroule dans les meilleures conditions possibles.

Un très grand merci à tous les juges du panel d'analyse sensorielle ayant participé aux dégustations pour leur disponibilité, leur bonne volonté, leur sympathie et sans qui ce travail n'aurait pas abouti.

Je suis également reconnaissant envers toutes les autres personnes rencontrées au cours de ce stage.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour le soutien et la patience qu'elle m'a témoignée.

Avant-propos

Mon stage s'est déroulé au Cirad (Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) au sein de la station de la Ligne-Paradis et au LCSNSA (Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Sciences des Aliments). Au Cirad, je dépendais du département Persyst (Performances des Systèmes de production et de transformation tropicaux), plus particulièrement de l'UMR (Unité Mixte de Recherche) Qualisud et à l'intérieur du Pôle Café.

Le Cirad est l'institut français de recherche agronomique au service du développement des pays du Sud et de l'outre-mer français. Le Cirad assure des missions de recherches et d'expérimentations, des actions de formation, d'information et d'innovation, et mène aussi des expertises. Ses compétences relèvent des sciences du vivant, des sciences humaines et des sciences de l'ingénieur, appliquées à l'agriculture et l'alimentation, à la gestion des ressources naturelles et aux sociétés.

L'île de La Réunion accueille le deuxième dispositif du Cirad en France, après Montpellier. Sa mission principale est de contribuer, par la recherche, en partenariat, au développement des filières agricoles et agroalimentaires, tout en préservant l'environnement et la biodiversité. Le budget du Cirad à La Réunion est apporté à presque 60 % par le Cirad et l'Etat, 20 % par l'Union Européenne (FEADER, Fonds Européen Agricole de Développement Rural ; FEDER, Fonds Européen de Développement Régional) et 20 % par la Région Réunion.

Le département Persyst s'intéresse aux processus biologiques en interaction avec les conditions environnementales et les interventions techniques. L'objectif de l'UMR Qualisud est de développer une démarche intégrée pour la production et la préservation de produits et d'aliments en vue d'une qualité optimale dans les pays du Sud. Ses recherches s'organisent selon deux axes complémentaires. Le premier porte sur l'identification des déterminants de la qualité : caractérisation des métabolites d'intérêt organoleptique et nutritionnel et des attributs physiques de la qualité ; détermination de la qualité aromatique du produit et genèse de composés d'arôme ; sûreté des aliments. Le second concerne l'élaboration de la qualité par la maîtrise des procédés : amélioration de la conservation des produits frais ; développement de procédés de stabilisation et de transformation permettant d'obtenir des produits à forte valeur ajoutée ; maîtrise des procédés fermentaires.

Après des recherches menées de 2002 à 2007 sur le café Bourbon pointu, le Pôle Café a abouti à la commercialisation de celui-ci via la création de la coopérative Bourbon Pointu. Actuellement, la création d'autres filières de diversification pérennes à haute valorisation est également à l'étude, comme le cacao et le poivre.

Le LCSNSA est un laboratoire qui se consacre à la valorisation des ressources naturelles de l'île de La Réunion et de la zone Océan Indien. Les recherches de ce laboratoire s'articulent autour de deux grands thèmes : la valorisation des ressources naturelles et les sciences des aliments. Les cibles privilégiées des travaux de recherche du laboratoire comprennent les principes actifs :

- à usage pharmacologique issus d'organismes végétaux ou animaux (invertébrés marins), et de microorganismes ;
- à usage diététique et nutritionnel issus d'huiles végétales de fruits et légumes frais, de co-produits de la canne à sucre (mélasse) et de microorganismes ;
- à usage cosmétologique issus d'huiles essentielles, d'extraits aromatiques et d'huiles végétales ;
- à usage colorant issus de microorganismes.

Des projets collaboratifs associant les compétences dans le domaine des procédés, des pratiques agricoles, de la qualité, des sciences des aliments, de la chimie analytique des deux laboratoires sont régulièrement menés. Le dernier projet en date est celui consacré au cacao dont une partie du travail est présentée dans ce rapport.

Sommaire

Avant-propos.....	1
Sommaire	3
Liste des abréviations.....	5
Introduction.....	6
1. Etude bibliographique	8
1. 1. Généralités sur le cacao.....	8
1. 1. 1. Présentation du cacaoyer et de son fruit	8
1. 1. 1. 1. Origine.....	8
1. 1. 1. 2. Description botanique.....	8
1. 1. 1. 3. Habitat	9
1. 1. 2. Les cacaos commerciaux.....	9
1. 1. 2. 1. Les différents types de cacaoyers	9
1. 1. 2. 2. La production mondiale.....	10
1. 1. 3. Du traitement des fèves à la fabrication du chocolat.....	11
1. 1. 3. 1. La récolte.....	11
1. 1. 3. 2. L'écabossage et le tri.....	12
1. 1. 3. 3. La fermentation	12
1. 1. 3. 4. Le séchage	13
1. 1. 3. 5. Le triage et le stockage	14
1. 1. 3. 6. La torréfaction	14
1. 1. 3. 7. Le concassage et le broyage	15
1. 1. 3. 8. Le raffinage	15
1. 1. 3. 9. Le conchage.....	16
1. 1. 3. 10. Le tempérage	16
1. 1. 4. L'évaluation de la qualité du cacao	16
1. 1. 4. 1. Critères de qualité des fèves	16
1. 1. 4. 2. La démarche qualité dans la filière CACAO	17
1. 2. Le cacao à Madagascar	18
1. 2. 1. La vallée du Sambirano.....	18
1. 2. 2. Les acteurs post-récolte du cacao dans le Sambirano.....	19
1. 2. 3. Les procédés de fermentation dans le Sambirano	21
1. 2. 3. 1. La fermentation en sac	21
1. 2. 3. 2. La fermentation en bac cloisonné	21
1. 2. 3. 3. La fermentation en bac en cascade	21
1. 2. 4. Le cacao marchand du Sambirano.....	22
2. Résultats et Discussion.....	25
2. 1. Analyse de la qualité	25
2. 1. 1. Analyses morphologiques	25
2. 1. 1. 1. Le grainage.....	25

2. 1. 1. 2. Le cut test	25
2. 1. 2. L'analyse sensorielle	26
2. 1. 2. 1. Constitution de la feuille d'évaluation sensorielle.....	26
2. 1. 2. 2. Constitution du jury d'évaluation	27
2. 1. 2. 2. 1. Sélection préliminaire.....	27
2. 1. 2. 2. 2. Sélection finale du jury.....	28
2. 1. 2. 3. Analyse de la comparaison des produits.....	33
2. 1. 2. 3. 1. Selon les structures.....	34
2. 1. 2. 3. 2. Selon la cinétique de fermentation	36
2. 1. 2. 3. 3. Synthèse des résultats	43
2. 2. Analyse chimique.....	49
2. 2. 1. La spectrométrie proche infra-rouge (SPIR)	50
2. 2. 2. L'analyse des composés volatils	55
2. 2. 2. 1. Mise au point d'une méthode SPME.....	55
2. 2. 2. 2. Comparaison des composés volatils dans les différents produits	56
Conclusion	63
3. Partie expérimentale.....	64
3. 1. Matériel végétal.....	64
3. 2. Evaluation de la qualité des fèves	64
3. 2. 1. Analyse morphologique des fèves.....	64
3. 2. 1. 1. Le grainage.....	64
3. 2. 1. 2. Le cut test	64
3. 2. 2. L'analyse sensorielle des liqueurs de cacao	65
3. 2. 2. 1. Protocole de fabrication des liqueurs de cacao.....	65
3. 2. 2. 2. Constitution et sélection du panel.....	66
3. 2. 2. 3. Préparation des séances de dégustation	66
3. 2. 2. 4. Séances de dégustation	67
3. 2. 2. 5. Analyse des résultats	67
3. 3. Analyse chimique.....	67
3. 3. 1. La composition chimique par la SPIR.....	67
3. 3. 2. Les composés volatils par SPME	68
3. 3. 2. 1. Extraction	68
3. 3. 2. 2. Séparation et identification des composés.....	68
Bibliographie.....	70
Liste des tableaux et des figures.....	73
Annexes.....	74

Liste des abréviations

ACP : Analyse en Composantes Principales

ADAPS : Association pour le Développement de l'Agriculture et du Paysannat du Sambirano

ANOVA : ANalysis Of VAriance

CAH : Classification Ascendante Hiérarchique

CG-SM : Chromatographe à phase Gazeuse couplé à un Spectrophotomètre de Masse

CIRAD : Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement

DVB/CAR/PDMS : DiVinylBenzène/CARboxène/PolyDiMéthylSiloxane

ICCO : International Cocoa Organization

IRR : indice de rétention relatif

ISO : International Organization for Standardization

MS : matière sèche

NIRS : Near-InfraRed Spectroscopy

pH : potentiel hydrogène

ppm : partie par million

rpm : rotation par minute

SOMIA : SOciété Malgache d'Industrie et d'Agriculture

SPIR : Spectrométrie Proche Infra-Rouge

SPME : Solid Phase MicroExtraction

Introduction

La consommation moyenne de chocolat est de 8,0 kg/personne/an dans de nombreux pays européens (Nuttall et Hart, 1999 ; Whitefield, 2005 ; ICCO, 2008). Par habitant, les niveaux de consommation ont tendance à être plus élevé dans les pays nordiques européens ou dans ceux qui ont une forte tradition du chocolat ; par exemple la Suisse, le Royaume-Uni, la Belgique et l'Allemagne (Torres-Moreno *et al.*, 2011).

Depuis quelques années, le chocolat connaît un succès grandissant dans les pays du Moyen-Orient et asiatiques, demandeurs de chocolat de haute qualité.

Le cacao de Madagascar est un des plus réputés au monde, même s'il ne représente qu'une très faible part de la production mondiale. C'est de la vallée du Sambirano, près d'Ambanja, que provient l'essentiel de cette production.

Le projet CACAO a pour but de pérenniser cette filière dans un processus d'amélioration continu de la qualité vers une reconnaissance d'un cacao « grand cru ». Il s'agit donc d'identifier les agents déterminants de la qualité en vue de l'obtention d'une telle appellation et ce projet comprend plusieurs volets :

- Un premier volet consacré à un recensement des pratiques existantes à Madagascar : identification des variétés, étude de la variabilité des espèces, des itinéraires de traitements post-récolte, diagnostic de la qualité des fèves obtenues selon divers schémas de traitement mis en œuvres chez les acteurs de la filière (coopératives, particuliers, industrie)
- Un deuxième volet dédié à la mise en place d'expérimentations agronomiques et de traitements post-récolte nouveaux permettant une amélioration de la qualité sensorielle du cacao.

Ce mémoire a trait au premier volet de ce projet qui a débuté par la réalisation d'une enquête de terrain en 2013 par Bousquet. Elle a eu pour objectif de recenser la diversité génétique et de faire un état des lieux des systèmes de transformation post-récolte. Un échantillonnage le plus représentatif possible de l'ensemble des procédés mis en œuvre chez différents acteurs de la filière a été effectué lors de cette étude. Le diagnostic qualité d'une partie des fèves de cacao vert selon divers critères (grainages, couleur de l'amande, caractéristiques chimiques et microbiologiques, profils aromatiques) a été entrepris. Ce stage de master a permis l'analyse des échantillons n'ayant pu être étudiés lors de cette première

étude et de compléter l'étude par l'introduction d'autres critères d'évaluation de la qualité : l'analyse sensorielle et l'identification des composés volatils des fèves torréfiées.

Après une description générale de la filière cacaoyère dont celle de Madagascar, les démarches concernant la mise en place de l'évaluation sensorielle, des analyses de la composition chimique des fèves de cacao non torréfiées et la nature des composés volatils des fèves torréfiées seront présentées. Les liens entre qualité organoleptique, composition chimique et procédés de transformation seront définis.

1. Etude bibliographique

1. 1. Généralités sur le cacao

1. 1. 1. Présentation du cacaoyer et de son fruit

1. 1. 1. 1. Origine

Le cacaoyer est originaire d'Amérique du Sud. L'utilisation des fèves de cacao remonte au moins à 1400 ans avant J.-C. (Rössner, 1997). Les Aztèques et les Incas utilisaient les fèves de cacao comme monnaie pour le commerce ou pour produire le *chocolatl*, une boisson faite à partir de la torréfaction et du broyage des fèves de cacao donnant lieu à une purée qui était ensuite mélangée avec de l'eau à laquelle était souvent ajoutée à d'autres ingrédients tels que la vanille, des épices ou du miel (Afoakwa, 2010).

1. 1. 1. 2. Description botanique

C'est Linné en 1753 qui le dénomme *Theobroma cacao* «Cacao nourriture des dieux». Cet arbre connu sous le nom de cacaoyer appartient à la famille des Sterculiaceae, genre *Theobroma*. Une seule des 22 espèces du genre est consommée sous forme de cacao : «*Theobroma cacao*» (Tixier, 2013).

Le cacaoyer est un arbre d'une dizaine de mètres qui est cultivé sous ombrage. Un cacaoyer est productif à partir de 4 ou 5 ans. Les fleurs du cacaoyer poussent aussi bien sur le tronc que sur les branches principales. Elles sont nombreuses, et se succèdent toute l'année. Près de 60 % des fleurs produites par le cacaoyer ne sont pas pollinisées (pollinisation entomophile¹) et tombent au bout de 48 heures. Environ 5 % seulement des fleurs pollinisées deviennent des cherelles² (Braudeau, 1969) qui grandissent et forment le fruit du cacaoyer : la cabosse. Cette dernière est une grosse baie de forme ovale de 15 à 20 cm de long. Elle contient des graines, appelées fèves de cacao ou cacao marchand après transformation. Leur nombre dans la cabosse varie selon l'espèce. Ces fèves sont attachées à un rachis central et entourées d'une pulpe appelée mucilage. La fève de cacao, obtenue après les différentes étapes de post-récolte, pèse environ 1 gramme. Elle est enveloppée d'une mince pellicule

¹ Pollinisation faite par l'intermédiaire des insectes

² Jeunes fruits du cacaoyer

résistante appelée coque. C'est à partir des fèves de cacao décoquées, le cotylédon, que l'on fabrique le chocolat.

1. 1. 1. 3. Habitat

Le cacaoyer est un arbre fragile qui, pour se développer, a besoin de chaleur, d'humidité, d'ombrage. Il lui faut une température comprise entre 18 et 30 °C et une humidité ambiante de 70 à 85 % avec des pluies régulières de l'ordre de 1500 à 2000 mm par an. Il a besoin d'un sol profond, meuble, perméable et abondamment pourvu en humus et en matières minérales (Tixier, 2013).

1. 1. 2. Les cacaos commerciaux

1. 1. 2. 1. Les différents types de cacaoyers

Les premières populations indigènes vont sélectionner les types de cacaoyers qui leur conviennent le mieux : type « Criollo » au Venezuela et au Pérou, type « Nacional » en Équateur, type « Forastero Amelonado » au Brésil.

Les trois variétés « Criollo », « Nacional » et « Forastero » sont à la base de tous les cacaoyers du monde. Quant au Trinitario, il résulte d'une hybridation naturelle entre du Criollo, survivant d'une catastrophe climatique sur l'île de Trinidad au XVIII^{ème} siècle, et du Forastero planté là pour renouveler le verger.

Ils se distinguent par la structure des fruits, la couleur, le nombre de graines et la teneur en certains composants.

Les cacaoyers Criollos ont des cabosses de forme allongée, pointues, verruqueuses et de couleur rougeâtre. Les graines sont dodues, rondes et de couleur blanche ou légèrement pigmentées, à l'amertume légère. Les Criollos se rencontrent essentiellement en Amérique Centrale (Sud du Mexique, Belize, Honduras) et dans les pays au nord de l'Amérique du Sud (Pérou, Colombie, Venezuela). On en trouve aussi dans quelques îles de l'Océan Indien.

Les cacaoyers Forasteros ont des cabosses lisses, parfois verruqueuses, tantôt allongées, tantôt arrondies (Amelonado), de couleur jaunâtre. Les cacaos de type Forastero comprennent deux sous-groupes, Amelonado et Amazone, eux-mêmes subdivisés en Basse-Amazone et Haute-Amazone, en fonction de leur origine. Toutefois, il n'y a pas de différences chimiques significatives entre ces sous-groupes du type Forastero (Tomlins *et al.*, 1993). Les

graines sont plus ou moins aplaties et de couleur violette, amères et astringentes. Ils se rencontrent surtout au Brésil et en Afrique de l'Ouest. Les cacaoyers Forastero sont très productifs et sont considérés comme moyennement résistants aux parasites et aux maladies (Lima *et al.*, 2011).

Les cacaoyers Trinitario sont des hybrides des deux précédents, très polymorphes. Ils représentent tous les intermédiaires entre les cacaoyers Criollo et Forastero. Ils sont localisés dans les Caraïbes, se plaisent à Madagascar, au Sri Lanka, à Java et s'aventurent jusqu'en Papouasie-Nouvelle-Guinée. Le cacaoyer Trinitario est connu pour être le plus productif et résistant aux maladies (Motamayor *et al.*, 2003).

Le cacaoyer Nacional a des cabosses de grande taille, vertes, très rugueuses. Ses graines sont violettes et assez grosses. Il ne se développe qu'en Équateur (Tixier, 2013). La variété « Arriba » en Equateur est connue pour être un hybride entre du Nacional et du Trinitario (Beckett, 2009; Loor *et al.*, 2009).

La plupart des cacaos fins et aromatiques sont issus de Criollo, Trinitario, Nacional et de quelques Amelonado, sachant qu'en fonction des terroirs de production existeront des variantes organoleptiques. La plupart des cacaos courants, appelés « bulk », sont issus de Forastero.

1. 1. 2. 2. La production mondiale

De nos jours, l'importance du cacao est telle qu'il occupe la troisième place, après le sucre et le café, dans le marché mondial des matières premières.

Il existe trois grandes régions productrices de cacao dans le monde : l'Amérique du Sud, l'Afrique de l'Ouest et l'Asie du Sud-Est (Owusu, 2010).

L'Afrique de l'Ouest produit plus de 70 % du cacao mondial (Organisation internationale du cacao, ICCO, 2008). La Côte d'Ivoire et le Ghana produisent à eux deux 2,5 millions de tonnes de cacao marchand sur un total mondial de 4 millions de tonnes (chiffres de 2010/2011 ; ICCO, 2012/2013).

La production mondiale est dominée par les cacaos de type Forastero (près de 90 %). Celle de Criollo est actuellement rare (moins de 2 % de la production mondiale car c'est une variété très fragile mais il est très recherché pour ses qualités aromatiques). Celle de Trinitario est d'environ 5 % de la production mondiale (Afoakwa, 2010). Le cacao Nacional qui est un cacao grand cru constitue seulement 2 % de la production mondiale.

Selon l'accord international sur le cacao (2010), 15 pays sont des pays producteurs exportant exclusivement ou en partie du cacao fin : la Colombie, le Costa Rica, l'Ile

Dominique, la République Dominicaine, la Papouasie-Nouvelle-Guinée, le Pérou, Sainte-Lucie, l'Equateur, Grenade, l'Indonésie, la Jamaïque, São Tomé et Príncipe, Trinidad et Tobago, le Venezuela et Madagascar.

1. 1. 3. Du traitement des fèves à la fabrication du chocolat

Plusieurs étapes sont nécessaires à la fabrication du chocolat. Certaines étapes sont déterminantes pour l'obtention des caractères aromatiques et sensoriels spécifiques d'un chocolat de qualité. Il s'agit de la fermentation, du séchage et de la torréfaction. Selon les variétés de cacaoyers, le chocolat obtenu n'a pas les mêmes caractéristiques organoleptiques.

La chaîne d'approvisionnement du chocolat est très longue, complexe et comprend de nombreux acteurs différents. Elle commence avec les producteurs de cacao, qui cultivent, récoltent, fermentent, sèchent et emballent les fèves de cacao. Ensuite, les fèves de cacao de plusieurs producteurs sont collectées et souvent mélangées par les collecteurs locaux, les négociants, les coopératives et les exportateurs jusqu'à leur arrivée à l'usine de fabrication du chocolat. Plusieurs caractéristiques du chocolat dépendent fortement des processus réalisés au tout début de la chaîne d'approvisionnement. Les composés aromatiques, les polyphénols et les précurseurs d'arôme comme les acides aminés libres et les sucres réducteurs sont formés pendant la fermentation, étape réalisée par les producteurs de cacao juste après la récolte des cabosses de cacao. Les précurseurs d'arôme sont transformés en aldéhydes et en pyrazines par les réactions de Maillard, lors du processus de torréfaction effectué par le fabricant de chocolat. Ces composés aromatiques sont responsables du profil aromatique du chocolat fini (de Brito *et al.*, 2001).

1. 1. 3. 1. La récolte

La récolte a lieu deux fois par an, avant et après la saison des pluies dans les régions tropicales, et presque toute l'année sous l'Equateur. Les cabosses doivent être cueillies avec précaution à maturité.

1. 1. 3. 2. L'écabossage et le tri

L'écabossage consiste à extraire les graines entourées de mucilage de la cabosse. Il peut être effectué manuellement à l'aide d'une machette ou bien avec des outils simples comme une écabosseuse à levier ou plus sophistiqués, une écabosseuse mécanique. La machette est utilisée par des travailleurs expérimentés car il faut veiller à ne pas endommager les graines en les coupant. Normalement, les graines sont séparées du rachis et un tri est réalisé pour éliminer les graines immatures ou sur-matures.

1. 1. 3. 3. La fermentation

La fermentation est la phase essentielle du traitement post-récolte. Son rôle est de liquéfier la pulpe, d'empêcher la germination et de développer les caractères organoleptiques du cacao. Les facteurs physicochimiques et biochimiques de la fermentation sont liés au facteur climatique, à la période de récolte, au degré de maturité des cabosses, à la quantité et à la qualité de la pulpe. La pulpe est le principal substrat de la fermentation car elle contient des sucres qui soutiennent la croissance microbienne (Beckett, 2009). Entassées sous des feuilles de bananiers, dans des caisses en bois ou des paniers, les graines enveloppées de leur pulpe subissent une première fermentation naturelle anaérobie et exothermique. Sous l'influence de levures (*Saccharomyces sp.*), les sucres de la pulpe se transforment en alcool. Le brassage des graines, indispensable plusieurs fois par jour, permet à l'air de circuler. Sous l'influence de bactéries (*Acetobacter gluconobacter*), se développe une fermentation aérobie qui dégage une forte chaleur (50 °C). L'alcool s'oxyde en acide lactique puis en acide acétique. Le mucilage se liquéfie. L'acidité pénètre la cuticule, et le germe de la graine est détruit. Une forte odeur de vinaigre, connu sous le nom de vinaigre de cacao, est présente. Durant ce processus, de nombreuses réactions chimiques et biochimiques se produisent, certaines directement au niveau des composés volatils odorants (esters, cétones, furanes, phénols), d'autres à partir des molécules précurseurs d'arômes et de la teneur de certains principes actifs. C'est ainsi que les protéines de la graine sont dégradées en acides aminés et peptides ; les sucres complexes en sucres simples et les polyphénols en polymères inactifs. Ces composés, précurseurs d'arômes, tiendront les premiers rôles lors d'une autre étape essentielle dans le processus de fabrication du chocolat, la torréfaction (Barel, 2009). Les quantités de caféine et de théobromine baissent notablement par suite de leur dissolution et de leur drainage dans les liquides qui ont pénétré la graine, entraînant une diminution de l'amertume. Les taux des polyphénols (tanins) baissant, l'astringence diminue elle aussi de ce fait. Il y a également une action sur la structure

de la matière grasse de la graine, le beurre de cacao. Comme pour le vin et le fromage, certains micro-organismes intervenant au cours de la fermentation sécrètent des substances odorantes qui peuvent pénétrer dans la graine et enrichir les précurseurs d'arômes de saveurs spécifiques des différents terroirs tels que des notes de fruits frais ou secs, de bois, de tabac. La fermentation dure de 3 jours (pour certaines variétés de Criollo) jusqu'à 7–8 jours (pour certaines variétés de Forastero, riches en polyphénols) (Barel, 2009).

Plusieurs procédés de fermentation existent (Saltini *et al.*, 2013) :

- bac en bois : faibles concentrations de sucres, d'éthanol et d'acide acétique ; et un pH élevé. Au début du processus de fermentation, la montée en température est plus lente que dans les autres procédés de fermentation ;
- tas : la température augmente plus rapidement au début du processus que dans la fermentation en bac, et une fermentation plus uniforme peut être atteinte (Tomlins *et al.*, 1993). C'est probablement la raison pour laquelle il y a moins de fèves violettes et les fèves brunes sont plus abondantes avec la méthode du tas par rapport à la méthode en bac (Guehi *et al.*, 2010) ;
- plateforme (plateau) : obsolète, faible coût, utilisé en Afrique de l'Ouest ;
- panier : peu utilisé.

1. 1. 3. 4. Le séchage

Le séchage dure 2 à 3 semaines. Il est de pratique courante que la durée de l'opération de séchage se termine lorsque l'agriculteur estime, sur la base de ses propres critères, que les fèves de cacao sont prêtes (teneur en humidité de 7,5 %) (Lainé, 2001). Il est préférable qu'il se fasse au soleil, mais il se pratique aussi dans des séchoirs artificiels. En effet, de nombreuses études comparant les méthodes de séchage naturel et artificiel concluent que le séchage naturel au soleil conduit à des fèves de meilleure qualité (Bonaparte *et al.*, 1998; Zahouli *et al.*, 2010). Des expériences ont montré que pendant le séchage artificiel des graines de cacao, les acides gras volatils ne sont pas diminués au même niveau que pendant le séchage au soleil et donc les graines séchées artificiellement sont d'une acidité plus élevée (Jinap *et al.*, 1994). Le séchage entraîne une baisse de l'humidité de 60 % à environ 7 % dans les graines, ainsi qu'une diminution des concentrations d'acides et d'alcools. Le séchage augmente significativement la teneur en pyrazines et plus légèrement celle d'autres familles chimiques telles que les aldéhydes, cétones, esters et furanes, constituants aromatiques présentant des notes vertes, florales, fleuries ou fruitées, caractéristiques de certains cacaos

(Boulangier, 2007). Les graines de cacao, une fois fermentées et séchées, prennent une couleur brune et deviennent des « fèves ». Elles constituent le cacao marchand. Avant d'être stockées, les fèves doivent être triées et débarrassées des impuretés éventuelles en attendant d'être transportées vers les pays consommateurs pour subir de nouvelles transformations.

1. 1. 3. 5. Le triage et le stockage

Après le séchage, les fèves peuvent être triées pour obtenir un pourcentage de fèves défectueuses moindre. Pour les stockages intermédiaires, les fèves sont stockées dans des sacs de jute ou en plastique tressé. Lors du conditionnement pour l'exportation, les fèves sont conditionnées en sacs de jute estampillés et numérotés. Ensuite, les fèves de cacao, dit cacao marchand, sont prêtes à être négociées sur le marché national ou international. Un accord, négocié entre le client et l'exportateur, au niveau qualité-prix des fèves de cacao échangées, est établi.

1. 1. 3. 6. La torréfaction

La torréfaction est une étape très importante et délicate dans la transformation progressive du cacao en chocolat. C'est un traitement thermique qui se pratique aussi pour le café, les amandes et les noisettes. Les objectifs de la torréfaction sont de réduire l'humidité des fèves de 7 à 2,5 %, d'éliminer l'acidité résiduelle de la fermentation, de favoriser la séparation des coques des fèves de cacao, de provoquer les réactions thermiques qui vont produire l'arôme chocolat, de développer les arômes et les saveurs du futur chocolat (Barel, 2009). Les transformations ayant lieu pendant la torréfaction sont des réactions chimiques naturelles, type « réaction de Maillard ». Egalement appelée réaction de brunissement non enzymatique, c'est un ensemble complexe de transformations chimiques au cours desquelles les acides aminés réagissent avec les sucres au sein d'un aliment dès qu'il est soumis à l'action de la chaleur. Il se forme alors immédiatement des arômes particuliers et des composés polymérisés bruns. Pour le cacao, ces réactions vont produire l'arôme chocolat qui ne contient pas moins de 500 composés aromatiques. On y trouve en premier lieu des pyrazines, mais aussi des pyrroles, des furanes, des oxazoles qui apportent au cacao, suivant leur composition des notes de « cuit », de grillé, de caramel, de noisette, de café (Boulangier, 2007). La chaleur doit révéler les réactions entre tous les précurseurs d'arômes (sucres et acides aminés) accumulés lors de la fermentation dans la fève en favorisant l'apparition de note de grillé mais sans note de brûlé.

Pour les cacaos courants, cette opération se fait entre 120 et 140 °C et dure entre 20 et 30 minutes et contribue au développement de l'arôme typique « chocolat ».

Pour les cacaos fins, issus de Criollo, de Trinitario, de Nacional, la température et la durée sont réduites afin de ne pas détruire les arômes de constitution et les arômes fermentaires. Quant à certains Criollos aux arômes subtils et fragiles, ils ne sont pas torréfiés mais subissent une action thermique très rapide par flash infrarouge.

Finalement, l'arôme chocolat est la superposition de trois types d'arômes : des arômes de constitution que l'on trouve dans la graine fraîche et qui dépendent de l'espèce variétale, des arômes fermentaires apparus au cours de la fermentation lors de l'action de l'acide acétique sur les précurseurs d'arômes et enfin des arômes thermiques résultant de la réaction de Maillard. Les conditions de torréfaction sont variables suivant les publications :

- entre 90 et 170 °C en fonction du type de torréfaction adopté, soit une torréfaction à sec ou une torréfaction humide (Afoakwa, 2010) ;
- à 145 °C pendant 30 minutes dans un four ventilé (Wood *et al.*, 2010) ;
- de 130 à 150 °C pendant 15 à 45 minutes (Krysiak *et al.*, 2013).

Les étapes qui suivent la torréfaction ne jouent plus de rôle essentiel dans l'apparition des arômes mais ont une influence certaine sur la texture du chocolat, élément aussi important sur le plan sensoriel.

1. 1. 3. 7. Le concassage et le broyage

Après refroidissement, les fèves sont concassées afin de séparer la fève de sa coque et prennent alors le nom de grués, que l'on broiera pour en développer les arômes et pour produire la pâte de cacao (appelée aussi masse de cacao ou liqueur de cacao).

1. 1. 3. 8. Le raffinage

Cette pâte, mélangée à du sucre, est affinée au moyen d'un laminoir à cylindres pour en réduire la granulométrie. Ce critère est très important et conditionne la texture du produit final. La pâte de cacao peut être pressée pour en extraire le beurre de cacao. Le tourteau, résidu sec, sert à produire la poudre de cacao.

Le raffinage du chocolat en utilisant un rouleau de 3 à 5 raffineurs conduit à la réduction de la taille des particules et il s'agit d'une importante étape pour obtenir une texture lisse (Lucisano *et al.*, 2006).

1. 1. 3. 9. Le conchage

C'est Rodolphe Lindt, en 1880, qui invente le procédé permettant d'extraire, par malaxage à chaud (environ 80 °C pour le chocolat noir), les restes d'humidité et les acides volatils résiduels. On obtient une pâte homogène, extrêmement lisse et onctueuse. Cette opération capitale participe à l'amélioration de la texture et au développement aromatique du chocolat. Du beurre de cacao peut être ajouté à ce stade pour obtenir le chocolat de couverture.

1. 1. 3. 10. Le tempérage

Le chocolat ainsi obtenu est amené à la température adéquate permettant la cristallisation du beurre de cacao. C'est ce qui permet de passer d'une texture fluide à une texture solide, permettant une meilleure expression des composés aromatiques lors de la consommation. Le chocolat peut alors être moulé. On obtiendra un chocolat brillant à la texture croquante et puis fondante.

1. 1. 4. L'évaluation de la qualité du cacao

1. 1. 4. 1. Critères de qualité des fèves

Avant la transformation en chocolat, la qualité des fèves est évaluée en utilisant deux méthodes différentes.

La première technique consiste à évaluer les fèves en fonction des indicateurs suivants:

- degré de fermentation ;
- teneur en humidité (maximum 6 %) ;
- nombre de défauts (fèves attaquées par des insectes, moisies, ardoisées, germées, plates, brisées) ;
- nombre de fèves (nombre pour 100 g) ;
- profil aromatique ;
- couleur ;
- teneur en matières grasses (52 % minimum) ;
- teneur en coque (10-12 %) ;

- uniformité de la taille des graines.

La deuxième technique consiste à évaluer la qualité sur la base de la taille des fèves soit à l'aide du nombre de fèves (en nombre de fèves pour 100 g) soit le poids en grammes de 100 fèves. Sur le marché international du cacao, différentes tailles de fèves attirent des prix différents. Les fèves de plus petite taille contiennent habituellement une quantité proportionnellement plus faible de cotylédon, une teneur plus élevée en coque, une faible teneur en acides gras et ont une valeur marchande plus faible. Le cut test (ou test à la coupe) est utilisé pour évaluer les défauts et le degré de fermentation. C'est la méthode standard d'évaluation de la qualité telle que définie dans les normes de qualité. Dans ce procédé, 300 fèves d'un échantillon sont prélevées aléatoirement et fendues longitudinalement. Les moitiés de fèves sont disposées sur une planche pour l'inspection visuelle de la couleur et les défauts dans celles-ci sont ensuite évalués selon les critères suivants : fèves moisies, mitées, germées ou plates.

Les bonnes fèves de cacao doivent être bien fermentées, sèches et exempt de mauvaises odeurs et d'insectes (Afoakwa, 2010).

Les fèves peuvent être divisées en 4 catégories, en fonction de leur couleur : brune (entièrement fermentée) ; violette/brune ; violette (mal fermentée) ; et ardoisée (non fermentée) (Kealey *et al.*, 2004).

Le prix payé pour les fèves de cacao dépend de la qualité de celles-ci. Dans certains cas, la couleur est utilisée pour évaluer la qualité, et donc le prix (Ilangantileke *et al.*, 1991). Dans de nombreux cas, les fèves de cacao sont classées par origine.

1. 1. 4. 2. La démarche qualité dans la filière CACAO

Au cours de ces dernières années, un effort de plus en plus important dans la mise en œuvre de systèmes de traçabilité a été fait face aux exigences législatives de certaines parties du monde comme l'Union Européenne avec un souci croissant de la qualité des aliments et de la sécurité alimentaire (Van der Vorst, 2006). La mise en œuvre de la traçabilité des systèmes dans l'industrie alimentaire amène à détailler des informations sur la façon dont les produits ont été manipulés et traités du producteur de cacao au chocolatier (Akkerman *et al.*, 2010).

Cependant, comme la plupart des fèves de cacao sont produites dans des pays non européens, la Côte d'Ivoire étant le principal producteur mondial, la réglementation de l'Union Européenne ne s'applique pas aux acteurs dans le début de la chaîne d'approvisionnement du

cacao. Dans la plupart des cas, cela se traduit par aucun échange de données entre agriculteurs et fabricants de chocolat (Saltini et Akkerman, 2012).

1. 2. Le cacao à Madagascar

Le cacao de Madagascar est réputé pour ses caractéristiques aromatiques aux notes acidulées et fruitées. La production annuelle malgache est estimée entre 4000 et 6000 tonnes de cacao marchand (circonscription du développement rural, 2007). Les régions Diana et Sava, au nord de Madagascar, sont les fiefs de cette production, principalement autour d'Ambanja et dans la vallée du Sambirano. La culture du cacao est concentrée dans la vallée du Sambirano qui se situe dans le Nord-Ouest de Madagascar. Les vergers sont composés de l'hybride Trinitario qui permet d'obtenir un cacao très caractéristique à fort potentiel qualitatif. La production est assurée par quelques grandes plantations et de nombreux producteurs villageois.

Madagascar est le seul pays africain à être reconnu par l'Organisation internationale du cacao (ICCO) comme producteur de cacao fin à 100 %. La production de cacao à Madagascar avoisine seulement les 0,12 %. Les principaux pays importateurs du cacao malgache sont les Pays-Bas, la France, l'Allemagne, la Turquie et l'Espagne.

1. 2. 1. La vallée du Sambirano

La production du cacao est concentrée dans le Nord-Ouest de Madagascar, dans la vallée du Sambirano, qui se situe dans le district d'Ambanja, dans la région de Diana. Le district d'Ambanja présente à la fois un relief des hautes terres malgaches, appelé Haut Sambirano, sur les contreforts du massif Tsaratanana et un relief de zones côtières appelé Bas Sambirano. Le Haut Sambirano correspond à la partie haute du fleuve Sambirano. C'est une zone éloignée de la ville d'Ambanja et inaccessible à certaines périodes de l'année. De ce fait, le cacao est transformé sur place par les familles rurales. On observe une autre politique en aval du fleuve au Sud et à l'Ouest d'Ambanja, zone appelée le Bas Sambirano, où ces familles préfèrent vendre le cacao frais à des grands collecteurs. La récolte de cacao se pratique tout au

long de l'année, avec des pics de rendement pour les mois d'août à octobre et les mois de décembre à février.

1. 2. 2. Les acteurs post-récolte du cacao dans le Sambirano

Différentes études et enquêtes montrent des différences dans les pratiques agricoles en ce qui concerne la croissance, la fermentation et le séchage des fèves de cacao ; non seulement entre les pays, mais aussi entre les agriculteurs d'un même pays. La plupart des fèves de cacao produites dans le monde dont Madagascar sont produites par de petits agriculteurs, et sont ensuite rassemblées dans des lots de plus en plus grands jusqu'à ce qu'elles atteignent les fabricants de chocolat. Ces derniers reçoivent souvent des lots très hétérogènes de fèves de cacao en raison des diverses pratiques agricoles. En outre, les faibles ressources économiques des producteurs de cacao ne leur permettent pas de faire une analyse précise pour identifier les variétés de cacao, de sorte que, très souvent, les fèves de cacao mal étiquetées sont négociées (Motamayor *et al.*, 2008).

La filière dite classique du producteur de cacao à la société export comprend beaucoup d'intermédiaires. Le cacao est vendu par les producteurs à des petits, moyens et grands collecteurs à l'état frais ou après séchage. Deux filières annexes, les groupements de producteurs (ou les coopératives) et certaines sociétés produisent le cacao et négocient directement avec les sociétés exports ou exportent directement (figure1).

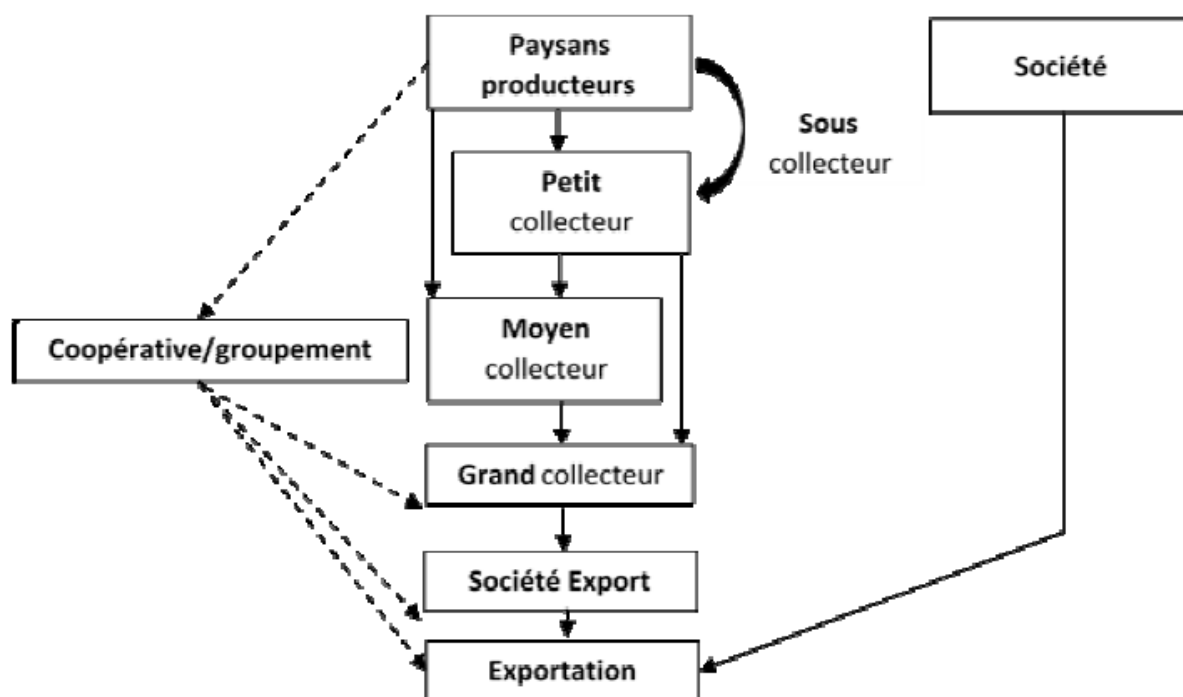


Figure 1. Organisation de la filière cacao de la zone du Sambirano (Bousquet, 2013)

Le plus souvent les producteurs vendent le cacao frais ou fermenté non trié et insuffisamment séché. Le cacao est une source d'argent comptant. Le sous collecteur aide le petit collecteur à rassembler le cacao frais. Le petit collecteur et le moyen collecteur achètent en frais, transforment et vendent le cacao fermenté, non trié et séché rapidement. Le grand collecteur achète en frais et effectue la fermentation et le séchage ou bien en sec et effectue la fin du séchage, le travail de triage et de conditionnement.

En sus de ces deux types de producteurs, que l'on trouve à Madagascar, la Société Malgache d'Industrie et d'Agriculture (SOMIA) possède environ 2 000 ha de terrains à Ambanja dont la moitié est cultivée. La production de fèves de cacao pour l'exportation (incluant la variété de Criollo) s'est élevée à 260 tonnes par an en moyenne sur les 8 années d'exercice (330 tonnes environ en 2011). La production de cacao est certifiée Bio. Cette société emploie 90 permanents et entre 250 et 700 saisonniers pendant les périodes de récolte.

1. 2. 3. Les procédés de fermentation dans le Sambirano

Trois procédés de fermentation du cacao sont majoritairement appliqués dans la zone du Sambirano :

- Une fermentation dans des sacs, en plastique tressé, pratiquée par environ 55 % des coopératives et par la majorité des petits et moyens collecteurs et producteurs individuels
- Une fermentation dans des bacs en bois cloisonnés posés au sol, utilisée par certains moyens collecteurs et environ 40 % des coopératives
- Une fermentation dans des bacs en bois disposés en cascade (3 ou 4 rangées de bacs les uns en dessous des autres), utilisée majoritairement par les grandes sociétés et certaines coopératives (environ 5 %).

1. 2. 3. 1. La fermentation en sac

Elle permet de traiter des petites quantités de fèves (60 kg environ). Dans la majeure partie des cas, cette transformation est conduite pour obtenir du cacao dit standard. La fermentation est de courte durée en général (3 jours) mais il est possible qu'elle dure 4 ou 5 jours avec un brassage au bout de 3 jours. Le séchage est partiel et se fait au soleil (aires cimentées, bâches en plastique ou tapis en natte tressée). Le séchage dure en moyenne 3 jours avec une exposition moyenne de 8 heures/jour. Le soir, le cacao est mis dans des sacs et rentré à l'intérieur des cabanes.

1. 2. 3. 2. La fermentation en bac cloisonné

Ce procédé permet de contenir un volume plus important que les sacs en plastique et demande moins de place et d'investissement que les bacs en cascade.

1. 2. 3. 3. La fermentation en bac en cascade

Ce procédé est conduit lorsqu'il faut transformer de grandes quantités de cacao à la fois car il permet de fermenter et de brasser de gros volumes. La fermentation démarre dès la mise en bac le jour de la récolte et dure 6 jours. Les bacs de fermentation peuvent contenir jusqu'à 1500 kg. Ils sont fabriqués en planches de bois de ravenale qui laissent écouler les jus de fermentation. Ces bacs sont racloés avec des racloirs métalliques à chaque changement de

lot pour éviter tout risque de développement de moisissures. Les fèves sont recouvertes de sacs de jute lavés entre chaque lot. La SOMIA est équipée de 4 bacs successifs. La première étape de la fermentation se fait durant les premières 48 heures dans le bac situé dans la rangée supérieure. Ensuite, un premier brassage est effectué par renversement des fèves du bac supérieur au bac situé juste en dessous où la fermentation se poursuit (toujours recouvert de sacs de jute) à nouveau durant 48 heures. A ce niveau, un autre brassage est effectué par renversement dans le troisième bac situé sous le bac 2. Après 24 heures de fermentation dans le 3^{ème} bac, les fèves sont transvasées dans le dernier bac qui se trouve au niveau inférieur pour la dernière étape de fermentation où les fèves restent à nouveau 24 heures. A la SOMIA, dès la sortie du bac 4, les fèves sont séchées au soleil sur le ciment durant 3 heures pour arrêter la fermentation et enlever une partie de l'eau. Un brassage à l'aide de râteaux en bois est effectué en permanence. Puis le cacao est étalé dans un endroit couvert à même le béton pour y rester à l'ombre le reste de la journée et de la nuit. Le lendemain, le cacao est étalé sur des tiroirs en bois. Ces tiroirs mobiles sont exposés au soleil 8 heures/jour puis rentrés dans un endroit couvert le reste de la journée. Durant le temps d'exposition au soleil, un brassage des fèves est effectué toutes les 45 minutes à l'aide d'un râteau. Après 3 jours sur les tiroirs, le cacao est disposé au soleil 8 heures/jour sur les zones de ciment et mis en sacs qui sont stockés la nuit dans un hangar. Le séchage est terminé quand l'hygrométrie est inférieure à 8% (au bout de 5 à 7 jours en général). Les fèves sèches sont triées manuellement. Les fèves plates, cassées et pourries sont isolées et jetées. Les fèves triées, dit cacao marchand, sont mises en sacs de jute de 70 kg. Les sacs sont placés dans un entrepôt aéré.

1. 2. 4. Le cacao marchand du Sambirano

Le marché mondial répartit les lots de cacao en 3 catégories (Barel, 2009) :

- le bulk, ou cacao courant, qui représente 90 % du marché et qui est vendu aux cours définis par les bourses de New York ou de Londres ;
- le cacao fin pour lequel des quotas sont définis par un comité de l'ICCO (Organisation internationale du cacao qui regroupe tous les acteurs de la filière cacao), qui tient plus compte du rapport entre l'offre et la demande que de la qualité aromatique réelle du cacao. Ces cacaos peuvent être vendus jusqu'à deux fois le cours du marché ;
- les cacaos rares, très recherchés, qui font l'objet de tractations commerciales de gré à gré.

En 2007, Madagascar a produit 5000 tonnes de cacao fin et son quota de cacao fin était de 100 % (source : International Cocoa Agreement de l'ICCO, janvier 2008).

Le cacao marchand dans la zone du Sambirano est classé sous deux catégories commerciales : du cacao de qualité moindre, dit «standard» correspondant à une fermentation de courte durée, aucun tri, un séchage insuffisant et du cacao de qualité supérieure, dit «supérieur» signifiant une récolte des cabosses à maturité, un tri des fèves pourries, la séparation des fèves du rachis et 5 à 6 jours de fermentation avec brassage régulier. La production de cacao « standard » semble être l'objectif dans la plupart des lieux de transformation. Ceci est dû à plusieurs facteurs : la majorité des clients est demandeuse de cacao standard, les transformateurs qui peuvent faire du cacao supérieur n'ont pas de clients demandeurs et le facteur majeur qui pousse les transformateurs à faire du cacao standard est aussi un besoin rapide de retour d'argent d'où une transformation post-récolte accélérée.

A l'exportation, le cacao est classé comme suit :

- Le Supérieur

Cacao issu de la préparation très surveillée : écabossage, fermentation, séchage et stockage ; de bonne qualité et correspond aux critères suivants :

- cacao sec, d'humidité inférieure ou égale à 7 %,
- fèves violettes : inférieur ou égal à 7 %,
- fèves ardoisées : inférieur ou égal à 3 %,
- fèves défectueuses (fèves plates, brisure, fèves germées, fèves attaquées par des insectes) : inférieur ou égal à 3 %,
- fèves moisies : inférieur ou égal à 3 %,
- grainages : de 90 à 100 fèves par 100 grammes.

- Le lavé supérieur

Même préparation et qualité que le supérieur mais les fèves sont lavées dans un bassin avant le séchage.

- Le Standard

Préparation paysanne, mélange de différentes qualités issu des diverses préparations traditionnelles.

- Cacao bien sec, taux d'humidité inférieur ou égal à 8 %,
- Taux de fèves violettes : plus de 7 %,
- Taux de fèves ardoisées : inférieur ou égal à 3 %,
- Taux de fèves moisies : inférieur ou égal à 3 %,

- Taux de fèves défectueuses (fèves plates, brisure, fèves germées, fèves attaquées par des insectes) : inférieur ou égal à 3 %,
- Grainages : inférieure ou égale à 100 fèves par 100 grammes.

2. Résultats et Discussion

2. 1. Analyse de la qualité

Différentes analyses classiques sont effectuées afin d'évaluer la qualité des différents cacaos telles que le grainage, le cut test, l'analyse sensorielle. Ces analyses ont été complétées par la détermination de la composition des composés volatils et non volatils des fèves au moyen des techniques SPIR et SPME.

2. 1. 1. Analyses morphologiques

2. 1. 1. 1. Le grainage

Le nombre de fèves moyen pour 100 grammes est de 96 fèves \pm 9 fèves c'est-à-dire des fèves de taille normale. Moins il y a de fèves dans 100 grammes, plus elles sont grosses. Une moyenne de l'ordre de 100 fèves pour 100 grammes est considérée comme satisfaisante et dans les normes.

2. 1. 1. 2. Le cut test

Parmi les 22 échantillons analysés, il n'y a pas de différence significative au niveau du dénombrement des fèves ardoisées, mitées, plates, violettes et brunes quel que soit le temps de fermentation ou le type de fermentation (en bac ou en sac).

En classant les échantillons suivant le temps de fermentation (0 à 5 jour(s)), plus le temps de fermentation augmente plus la teneur en fèves ardoisées diminue et plus la teneur en fèves brunes augmente. La teneur en fèves violettes augmente en début de fermentation puis diminue en fin de fermentation. Selon la norme ISO 1114, les échantillons non fermentés, fermentés 1 et 2 jour(s) sont de catégorie hors norme et les échantillons fermentés 3, 4 et 5 jours sont de grade 2. Pour le fabricant de chocolat ou de cacao en poudre, le degré de fermentation des fèves est un critère de qualité important. Les fèves de cacao entièrement fermentées ont une couleur brune. Les fèves non fermentées (couleur ardoisée) ou partiellement fermentées (couleur violette) se traduisent par une absence de goût de cacao

dans le produit final. Les fèves ardoisées ont un profil aromatique très acide et astringent, alors que les fèves violettes sont amères et âpres (Caligiani *et al.*, 2007).

Le seul Criollo analysé possède une teneur majoritaire en casses claires (caractéristiques des Criollos) comparée aux autres échantillons où la teneur est faible.

2. 1. 2. L'analyse sensorielle

Les objectifs de l'analyse sensorielle sont de déterminer les profils aromatiques sensoriels des 51 cacaos par :

- le profil descriptif olfactif et gustatif ;
- la génération du vocabulaire spécifique à la caractérisation ;
- par les séances d'entraînement pour valider la terminologie descriptive et dans l'hypothèse de discriminer les facteurs étudiés.

Les épreuves utilisées sont dites descriptives.

2. 1. 2. 1. Constitution de la feuille d'évaluation sensorielle

La méthode utilisée est celle du libre profil. Elle consiste à l'élaboration d'une liste de termes descriptifs définis par chaque membre du jury pour caractériser les liqueurs de cacao à partir de liqueurs qui devront être caractérisées (norme ISO 11035 : 1994). Les liqueurs utilisées pour la génération du vocabulaire sont des échantillons appartenant aux liqueurs à caractériser. Parmi celles-ci, des liqueurs à différent temps de fermentation sont choisies afin de représenter au mieux l'ensemble des 51 liqueurs. Les panélistes génèrent du vocabulaire pour décrire les différences entre les produits. Dans un premier temps, le groupe doit rechercher le plus grand nombre de descripteurs. Dans un second temps, la liste est ensuite réduite en supprimant les termes à connotation hédonique, les synonymes et les antonymes et les termes non pertinents. La réduction du nombre de termes est faite par consensus : seuls les descripteurs pour lesquels la majorité des panélistes étaient d'accord sont conservés. La liste finale comprend 24 descripteurs générés pour décrire les différents cacaos :

- 5 critères olfactifs
- 5 fondamentaux
- 13 marqueurs gustatifs
- qualité descriptive

Cette liste a servi à l'élaboration de la fiche d'évaluation sensorielle de liqueur de cacao (**annexe 1**) utilisée par le jury pour caractériser les liqueurs.

Des démarches similaires sont présentes dans la littérature et sont en accord avec la procédure d'évaluation (présentation des échantillons, liste de descripteurs sélectionnés) pour le cacao de Madagascar. La liqueur de chocolat est dégustée dans un état liquide réchauffé entre 40 et 60 °C pour aider à la libération des saveurs et des arômes volatils (Reed, 2010). Treize attributs sensoriels (agrumes/fruité, vert, amertume, astringence, vineux, cacao, fruits bruns, grillé, boisé, acétique, noisette, floral, noix de coco) ont été analysés (Wood *et al.*, 2010).

2. 1. 2. 2. Constitution du jury d'évaluation

Un jury composé d'experts, de confirmés et d'initiés sert d'instrument de mesure pour la constitution de la feuille d'évaluation sensorielle (descripteurs). Un expert est un sujet qualifié qui a une excellente acuité sensorielle, qui est entraîné à l'utilisation des méthodes d'analyse sensorielle et qui est capable d'effectuer de façon fiable l'analyse sensorielle de divers produits. Le confirmé est un sujet choisi pour sa capacité à effectuer un essai sensoriel. L'initié est une personne qui a déjà participé à un essai sensoriel.

2. 1. 2. 2. 1. Sélection préliminaire

Avant le début du travail sensoriel sur le cacao une première phase a consisté à sélectionner les individus intéressés par ce travail pour leurs aptitudes à identifier les saveurs fondamentales. Le test consiste à identifier et classer des substances témoins correspondant à certaines saveurs, présentées sous forme de solutions aqueuses de concentration donnée et à différentes dilutions (norme ISO 3972 : 1991) :

- d'acide citrique pour la saveur acide ;
- de caféine pour la saveur amère ;
- de saccharose pour la saveur sucrée ;
- de chlorure de sodium anhydre pour la saveur salée ;
- d'alun de potassium pour la sensation d'astringence.

A l'issue de ce premier test, 14 juges ont été retenus.

2. 1. 2. 2. 2. Sélection finale du jury

Ce jury doit donner des résultats fiables, reproductibles et ne pas introduire de biais. Après quelques séances d'entraînement pour s'habituer aux descripteurs tant au niveau qualitatif que quantitatif (intensité), le jury d'évaluation est constitué grâce aux résultats obtenus à partir de l'analyse de panel du module statistique XLStat-MX (Addinsoft, Paris, France) spécifique aux traitements de données sensorielles. Le choix des panélistes retenus se base notamment sur des critères de répétabilité et de discrimination. Cet outil permet de vérifier si le panel permet de différencier la série de produits.

Au départ, le panel était formé de 14 juges (2 experts, 8 confirmés, 4 initiés). 2 juges n'ayant pu finir toutes les séances de dégustation lors de mon stage, les résultats des 12 autres juges (2 experts, 7 confirmés, 3 initiés) ont été pris en compte pour les analyses statistiques. Ainsi, l'analyse de panel est réalisée sur 12 juges grâce à une ANOVA. L'analyse de la variance est une méthode qui permet de déterminer s'il existe des différences significatives entre plusieurs objets, évalués selon une variable quantitative pour laquelle on dispose de plusieurs répétitions. L'analyse de la variance permet ainsi de vérifier que plusieurs échantillons sont issus d'une même population.

Pour chaque descripteur, une analyse de variance est réalisée. Nous avons testé les effets sessions (évaluations), juges et produits avec les modalités suivantes :

- 51 produits
- 12 juges
- 2 évaluations

Le modèle statistique utilisé est : $Y = \mu + P + J + S$

avec P : produit (cacao sous forme de liqueurs)

J : juge

S : session (répétition)

Il y a effet produit si pour différents produits le juge attribue des notes différentes pour un même descripteur. Il y a effet juge si différents juges attribuent des notes différentes pour un même produit et un même descripteur. Il y a effet session si pour différentes sessions le juge attribue des notes différentes pour un même produit et un même descripteur.

Des statistiques descriptives sont réalisées afin de donner des renseignements sur l'ensemble des données.

Tableau I. Statistiques descriptives pour les 12 juges sur les 24 descripteurs

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
O Fruité	0,00	10,00	4,23	2,61
O Doux	0,00	10,00	3,39	2,40
O Cacao	0,00	10,00	3,34	2,52
O Chocolat	0,00	10,00	3,51	2,77
O Végétal	0,00	10,00	1,89	2,55
Acidité	0,00	10,00	4,01	2,49
Amertume	0,00	10,00	4,81	2,35
Astringence	0,00	10,00	3,71	2,48
Cacao	0,00	9,00	4,27	2,46
Chocolat	0,00	10,00	2,33	2,60
Doux	0,00	10,00	1,69	2,29
Fruits jaunes	0,00	8,00	2,15	2,57
Fruits rouges	0,00	8,00	1,20	2,20
Fruits secs	0,00	10,00	3,05	2,43
Végétal	0,00	10,00	2,42	2,84
Floral	0,00	9,00	1,15	1,73
Pharmaceutique	0,00	8,00	0,75	1,57
Animal	0,00	8,00	0,73	1,59
Grillé	0,00	8,00	1,26	1,70
Epicé	0,00	9,00	2,30	2,12
Boisé	0,00	9,00	1,47	2,11
Sous-Bois	0,00	10,00	1,65	2,60
Alcoolique	0,00	8,00	1,39	2,08
Qualité	0,00	10,00	4,83	2,32

Le tableau I résume l'ensemble des descripteurs utilisés pour l'analyse sensorielle avec les notes minimales et maximales, les moyennes et les écarts-types des différents descripteurs parmi l'ensemble des 12 juges, sur les 51 liqueurs et pour les 2 répétitions.

Tous les descripteurs ont eu au moins une fois la note 0 et la plupart des descripteurs ont eu au moins une fois la note 10. L'intervalle des notes varie de 8 à 10 selon les descripteurs. Les moyennes les plus basses correspondent aux descripteurs animal et pharmaceutique tandis que celles les plus élevées correspondent aux descripteurs qualité, amertume, cacao et odeur fruité.

Les ANOVA réalisés pour chaque descripteur montrent un effet session pour l'odeur cacao, l'acidité, l'amertume, le doux, le sous-bois, l'alcoolique et la qualité globale. Ces 7 descripteurs ne sont donc pas discriminants pour caractériser les produits. Les ANOVA

montrent aussi un effet produit pour les descripteurs grillé, cacao et floral ; et aucun effet juge pour l'ensemble des descripteurs.

Après une vision globale de l'ensemble des juges, une ANOVA est réalisée pour chaque juge pour chacun des 24 descripteurs afin de vérifier s'il y a un effet produit. Cela permet d'évaluer pour chaque juge sa capacité à distinguer les produits au travers des descripteurs utilisés. Ainsi grâce aux descripteurs discriminés par les différents juges apparaissent les juges les plus discriminants au niveau des différentes liqueurs et ceux qui le sont moins.

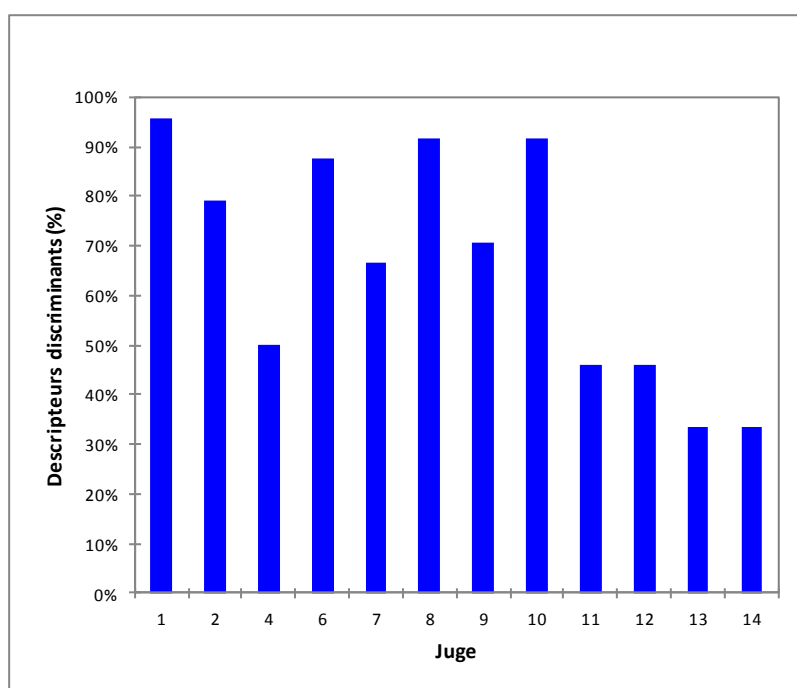


Figure 2. Pouvoir discriminant par juge (%)

Parmi les 24 descripteurs, 4 juges ont un pouvoir discriminant inférieur à 50 % (figure 2). Pour ces juges, les descripteurs utilisés permettent faiblement de discriminer les produits.

La figure 3 représente le niveau de répétabilité des juges parmi l'ensemble des 24 descripteurs sur les 51 liqueurs. Ces résultats se basent sur les 2 sessions de dégustation.

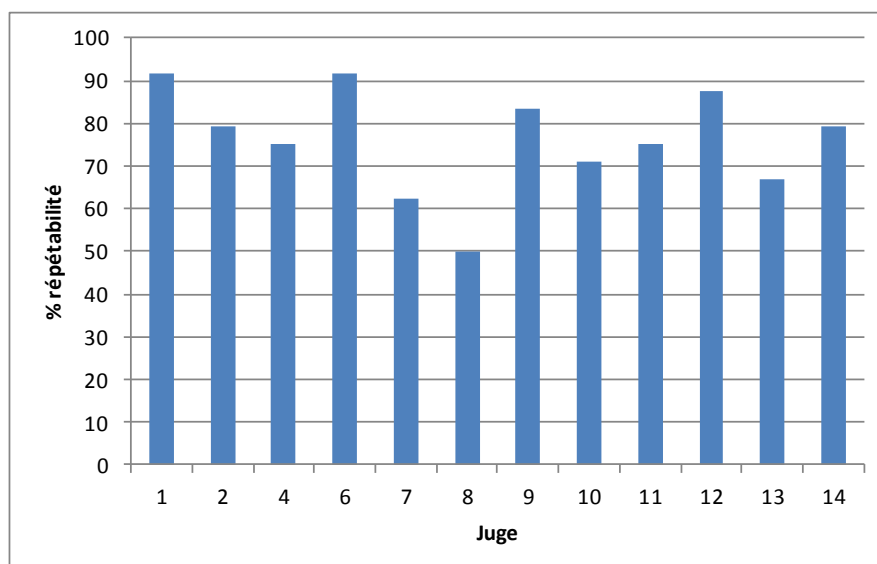


Figure 3. Pouvoir de répétabilité par juge

Parmi les 24 descripteurs, tous les juges ont un pouvoir de répétabilité supérieur ou égal à 50 %.

Tableau II. Performance des juges basée sur le modèle d'ANOVA

Critère\Juge	1	2	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Discrimination	23	19	12	21	16	22	17	22	11	11	8	8
Répétabilité	22	19	18	22	15	12	20	17	18	21	16	19
Total	45	38	30	43	31	34	37	39	29	32	24	27

Le tableau II regroupe le nombre de descripteurs utilisés et discriminants par juge et le niveau de répétabilité des juges parmi l'ensemble des 24 descripteurs sur les 51 liqueurs. Par exemple pour le juge 1, il utilise 23 descripteurs sur 24 pour discriminer significativement les produits et 22 descripteurs sur 24 sont répétables significativement entre les sessions des produits. La valeur idéale pour le total est 48. 4 juges ont un pouvoir discriminant inférieur à 50 % et tous les juges ont un pouvoir de répétabilité supérieur ou égal à 50 %.

Une classification ascendante hiérarchique est ensuite réalisée afin d'identifier des groupes. Les méthodes de classification ont pour objectif de regrouper des objets en un nombre restreint de classes homogènes (Lebart *et al.*, 2006). Pour cela, la classification ascendante hiérarchique (CAH) procède à des regroupements par étapes successives. A chaque étape, les deux produits, ou les deux classes de produits, les plus proches, selon un critère d'agrégation, sont combinés pour former une nouvelle classe. Ainsi au niveau le plus

bas, les P produits définissent chacun une classe. Au niveau le plus élevé, il n'existe plus qu'une classe regroupant tous les produits. Les regroupements successifs sont schématisés sous forme d'un arbre hiérarchique ou dendrogramme, de sorte que la hauteur d'un palier reflète une mesure de dissemblance entre les classes. La coupure de l'arbre à un niveau donné permet d'obtenir des partitions d'objets plus ou moins fines selon que le nombre de classes est élevé ou pas.

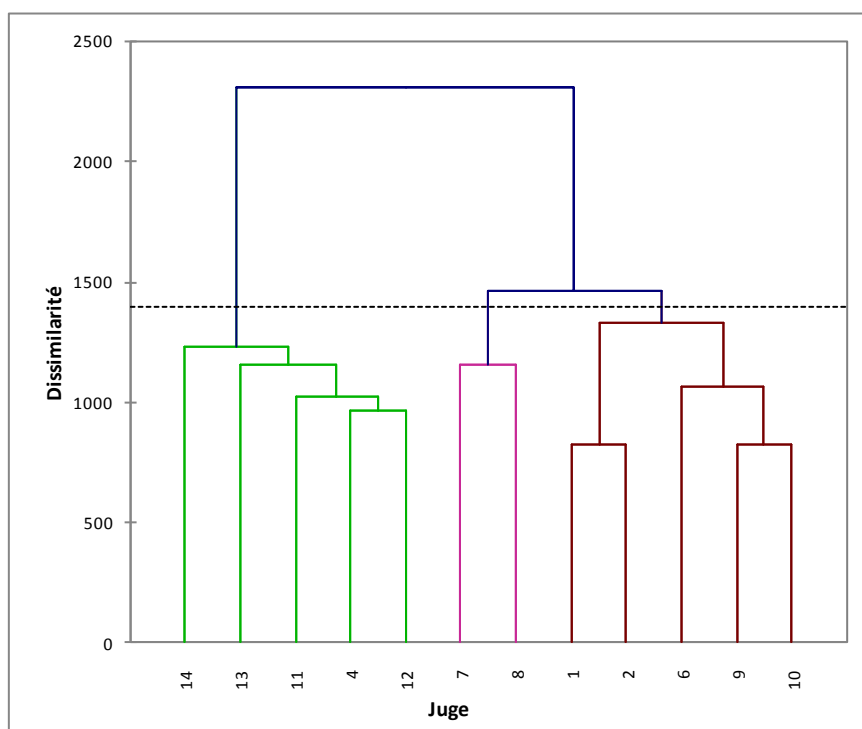


Figure 4. Classification des juges

Ce dendrogramme (figure 4) représente la classification standardisée des juges (données sont centrées et réduites). 2 groupes distincts apparaissent. Parmi les 12 juges, 2 se démarquent.

Suite à l'ensemble des résultats précédents, certains juges sont faiblement répétables lors des répétitions des analyses sensorielles (juges 7 et 8) tandis que d'autres sont faiblement discriminants (juges 11, 12, 13 et 14). Les juges 11, 12 et 14 sont faiblement discriminants mais répétables. Ces 3 juges utilisent peu de descripteurs pour discriminer les produits. Le juge 7 est moyennement répétable et moyennement discriminant. Le juge 13 est moyennement répétable et faiblement discriminant. Le juge 8 est faiblement répétable mais fortement discriminant.

Le paramètre répétabilité est plus important que celui discrimination. Une nouvelle analyse de panel est alors réalisée sur 11 juges (élimination du juge 8) et comparée aux résultats précédents.

L'analyse des résultats des ANOVA réalisées pour chaque descripteur montre un effet session pour les descripteurs : odeur cacao, acidité, amertume, sous-bois et alcoolique. Les résultats montrent aussi un effet produit pour les descripteurs : grillé et floral ; et aucun effet juge pour l'ensemble des descripteurs.

En comparant les résultats avec ceux obtenus précédemment, pour le panel à 11 juges, il y a 2 descripteurs qui sont maintenant significativement répétables entre les 2 sessions : doux et qualité globale. De même, il y a le descripteur cacao qui est maintenant significativement discriminant concernant les sessions. De plus, le juge 8 apparaît isolé dans la CAH. Par conséquent, les analyses sensorielles vont se faire sur le panel à 11 juges.

En comparant avec la littérature (Lawless et Heymann, 1999), un panel d'individus sélectionnés composé habituellement de 8 à 10 personnes testant les liqueurs de cacao est formé pour générer le lexique pour décrire le produit. Un jury constitué de 11 juges est donc tout à fait adéquat.

2. 1. 2. 3. Analyse de la comparaison des produits

Maintenant que le jury utilisé pour les analyses de données est choisi, nous allons maintenant nous intéresser plus en détail sur les différents produits et leurs caractéristiques. Le tableau III regroupe l'ensemble des 51 échantillons classés selon leur structure d'origine.

Tableau III. Classification des 51 échantillons selon leur structure d'origine

Coopérative		Paysans/Collecteurs		Sociétés	
Code Cirad	Echantillon	Code Cirad	Echantillon	Code Cirad	Echantillon
19	BAC4-SEC-6j	14	BAC1-2204-2j	1	KASSAM STD- 3j
36	BAC4-0306-1j	15	BAC3-0206-3j-SS	2	KASSAM SUP-6j
37	BAC4-3005-4j	16	BAC5-2406-0j	3	SOM1-2504-6j
		17	BAC5-2406-3j	4	SOM2-1005-0j
		18	BAC5-2406-5j	5	SOM2-1005-2j
		20	SAC1-0705-0j	6	SOM2-1005-4j
		21	SAC1-0705-3j	7	SOM2-1005-5j
		22	SAC1-0705-5j-SS	8	SOM2-1005-6j
		23	SAC2-2305-0j	9	SOM3-0806-6j
		24	SAC2-2305-3j	10	CRIOLLO1-2904-0j
		25	SAC3-SEC-3j	11	CRIOLLO1-2904-4j
		26	SAC4-SEC-3j	12	CRIOLLO en stock
		27	SAC5-2406-3j	13	CRIOLLO2-0606-6j
		28	SAC5-2306-4j	42	SOM1-2504-0j
		29	SAC3-0406-0j	43	SOM1-2504-2j
		30	SAC3-0306-1j	44	SOM1-2504-4j
		31	SAC4-0306-1j	45	SOM1-2504-5j
		32	SAC4-0206-2j	46	CRIOLLO1-2904-2j
		33	SAC5-2406-0j	47	CRIOLLO2-0606-2j
		34	BAC1-2204-0j	48	SOM3-0806-0j
		35	BAC1-2204-1j	49	SOM3-0806-2j
		38	SAC1-0705-5j-SI	50	SOM3-0806-4j
		39	BAC2-2705-0j	51	SOM3-0806-5j
		40	BAC3-0206-1j		
		41	BAC3-0206-3j		

2. 1. 2. 3. 1. Selon les structures

A 5 ou 6 jours de fermentation, on compare les saveurs des 3 procédés des 3 structures (coopérative, paysans/collecteurs et sociétés). Des comparaisons sont effectuées entre les profils sensoriels descriptifs suivant :

- Coopérative – Bac Paysans/Collecteurs – Sociétés
- Coopérative – Sac Paysans/Collecteurs – Sociétés

La coopérative et les sociétés n'ont utilisé que le système de fermentation en bac.

Les profils sensoriels suivant représentent les différentes notes ou moyennes de notes des 11 juges et des 2 sessions pour chaque descripteur reliées une à une. Cela permet d'avoir une bonne vision globale de l'ensemble des descripteurs. On parle aussi de profil radar.

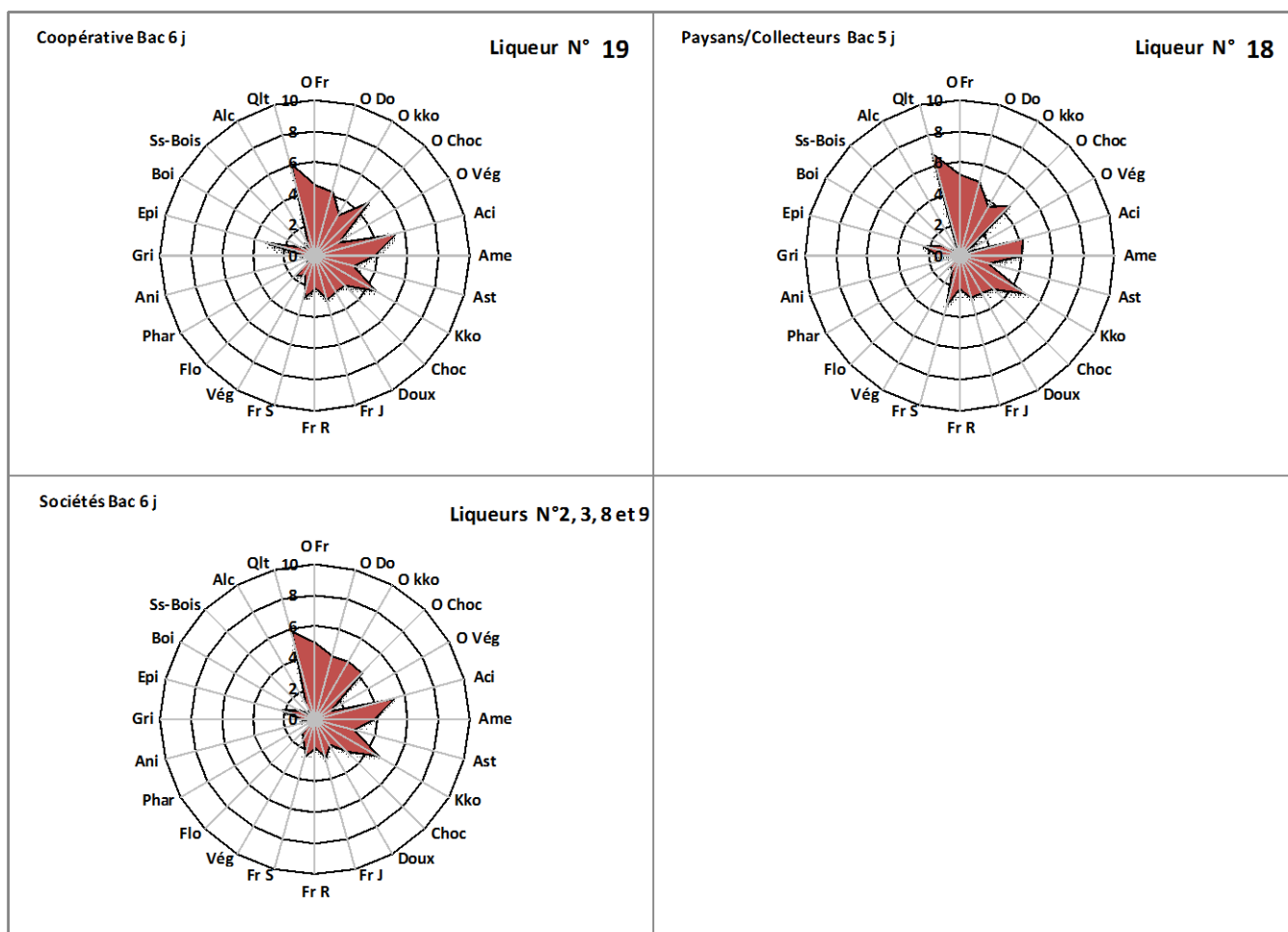


Figure 5. Profils sensoriels des liqueurs de cacao pour les 3 structures en bac à 5 et 6 jours de fermentation

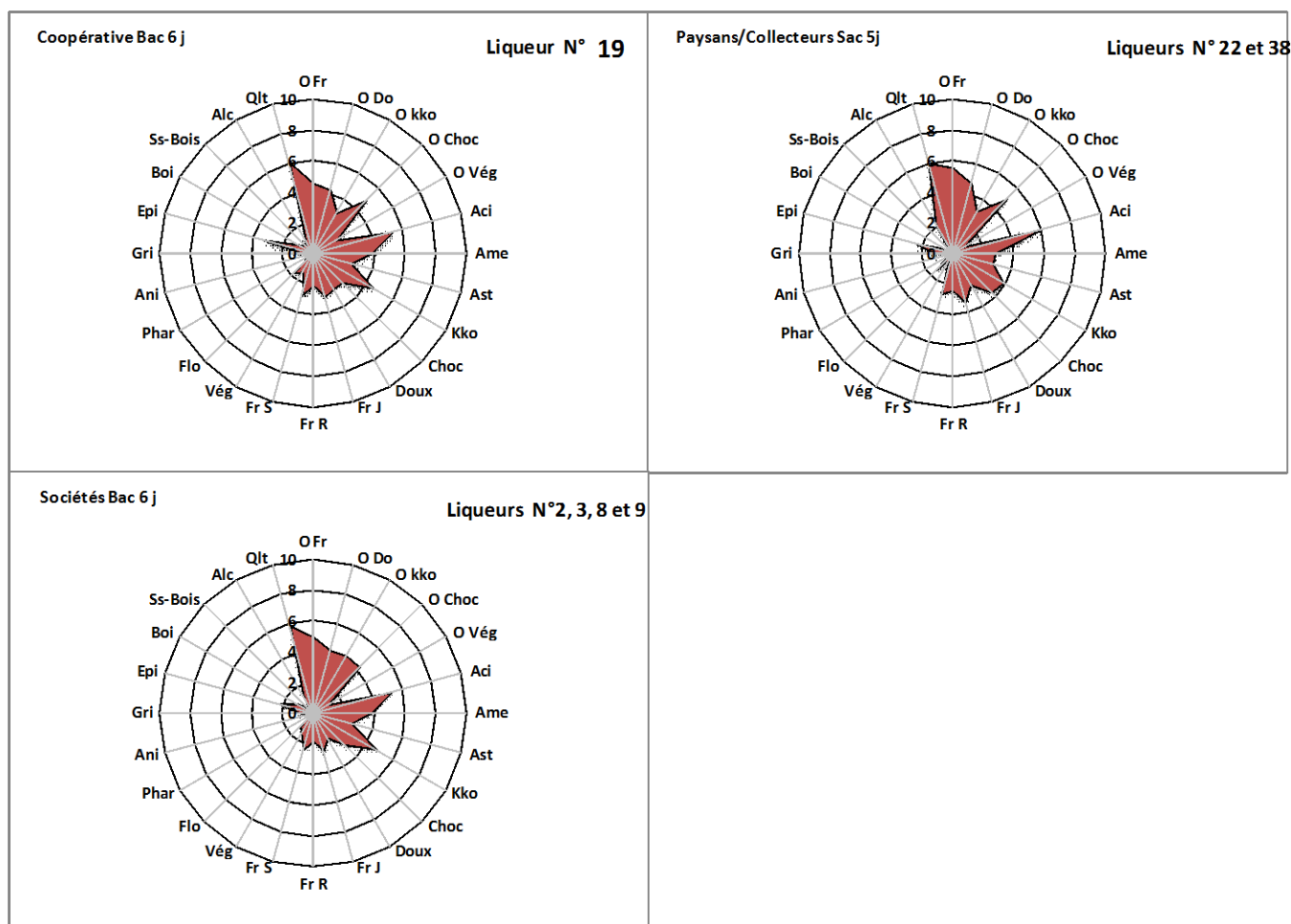


Figure 6. Profils sensoriels des liqueurs de cacao pour les 3 structures en bac et sac à 5 et 6 jours de fermentation

Les figures 5 et 6 montrent qu'il n'y a pas de grande différence de notes des descripteurs entre les liqueurs issues des bacs des 3 structures différentes. Par contre, pour la fermentation en sac du groupe paysans/collecteurs la note acide est plus élevée que la fermentation en bac de ce même groupe.

2. 1. 2. 3. 2. Selon la cinétique de fermentation

Pour cette comparaison, nous utilisons les résultats obtenus à partir de la caractérisation de produits du module statistique XLStat-MX. La caractérisation de produits a pour but d'identifier quels sont les descripteurs discriminants de la série de liqueurs évaluées lors de l'étude sensorielle et quelles sont les caractéristiques importantes des différentes liqueurs. Les calculs réalisés s'appuient principalement sur l'ANOVA.

Tableau IV. Pouvoir discriminant par descripteur pour un panel de 11 juges

Descripteurs	Valeurs test	p-values
Amertume	28,41	0,00
Qualité	25,69	0,00
Végétal	23,89	0,00
Acidité	23,60	0,00
Sous-Bois	21,20	0,00
Astringence	18,98	0,00
Chocolat	16,54	0,00
O Végétal	16,53	0,00
O Doux	16,26	0,00
Doux	15,36	0,00
O Fruité	15,29	0,00
O Chocolat	13,91	0,00
Fruits jaunes	12,92	0,00
Pharmaceutique	12,63	0,00
Animal	11,28	0,00
Fruits rouges	9,73	0,00
Boisé	8,12	0,00
Alcoolique	6,88	0,00
Fruits secs	5,70	0,00
O Cacao	5,09	0,00
Cacao	3,47	0,00
Epicé	2,89	0,00
Grillé	1,10	0,14
Floral	1,08	0,14

Dans le tableau IV est affiché les descripteurs ordonnés de celui qui a le plus fort pouvoir discriminant sur les produits à celui qui a le plus faible. Ces résultats sont obtenus à partir des notes des 11 juges pour les 51 liqueurs et sur les 2 sessions. 22 descripteurs sur 24 sont significativement discriminants (intervalle de confiance à 95 %). Ils permettent de caractériser et de distinguer les différents cacaos (surtout les descripteurs amertume, qualité globale, saveur végétale et acidité). Seuls les descripteurs grillé et floral ne sont pas significatifs (p-values > 0,05).

- Comparaison entre 2 structures

Nous comparons les profils sensoriels dans une même structure (pour Paysans/Collecteurs et Sociétés) à des temps de fermentation différents. Les profils sensoriels représentés sont ceux qui caractérisent le mieux la structure pour un même temps de fermentation.

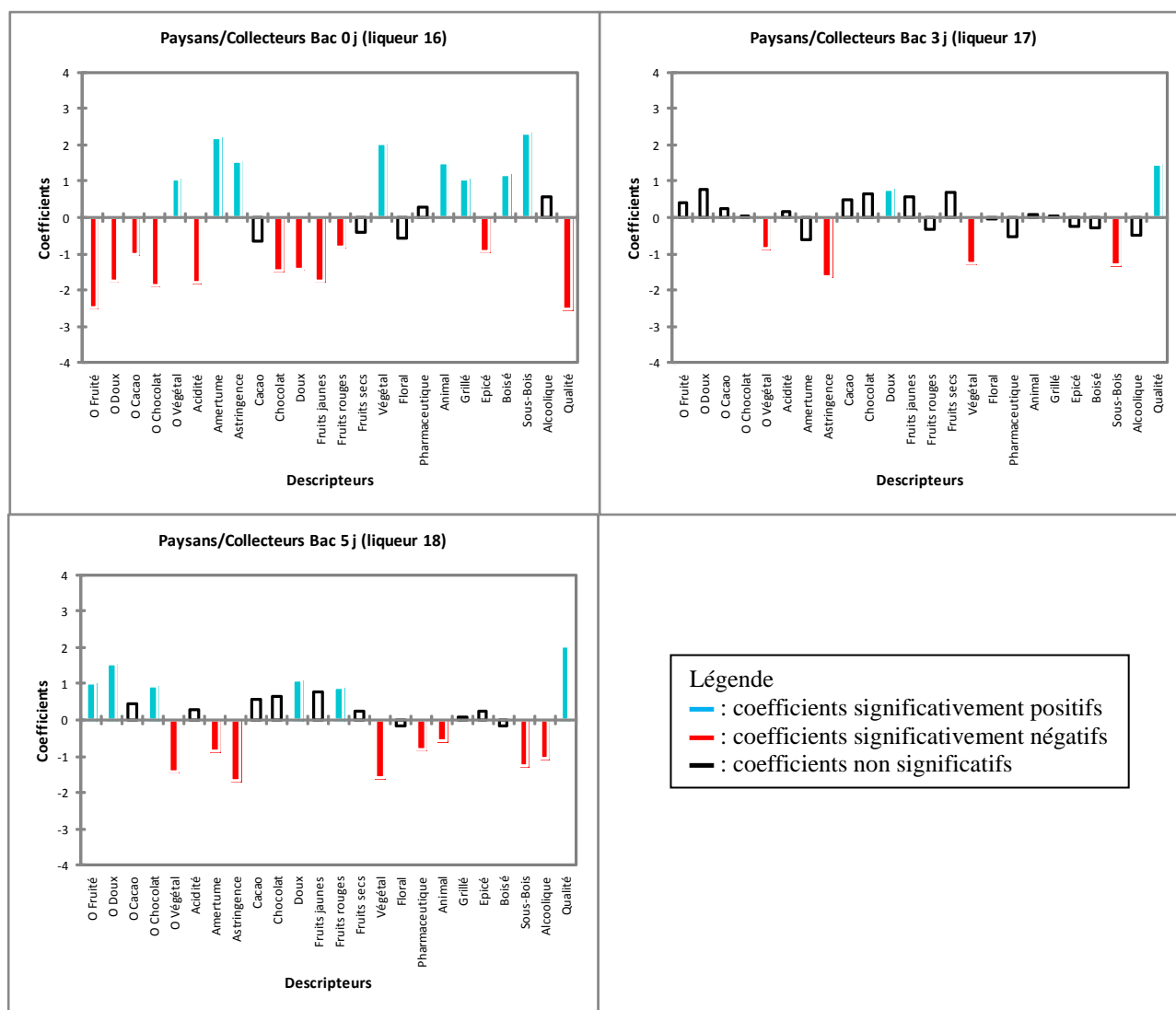


Figure 7. Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en bac de Trinitario chez les Paysans/Collecteurs

La figure 7 permet de voir en un coup d'œil ce qui définit les produits. En bleu, on voit les caractéristiques dont le coefficient est significativement positif c'est-à-dire dont les moyennes sont significativement plus grandes que la moyenne globale et en rouge celles dont le coefficient est significativement négatif c'est-à-dire dont les moyennes sont significativement plus petites que la moyenne globale. En blanc, ce sont les descripteurs dont le coefficient est non significatif. La liqueur 16 (0 j de fermentation) a donc une saveur amère et astringente, un goût animal, boisé et sous-bois caractéristiques des cacaos non fermentés. Par contre, elle n'a pas d'odeur, de goût fruité, de doux, de chocolat et a une qualité globale très en dessous de la moyenne. La liqueur 17 (3 jours de fermentation) a un goût de doux et a une qualité globale au-dessus de la moyenne. Par contre, elle n'est pas astringente. En effet,

l'astringence diminue au cours de la fermentation. La liqueur 18 (6 jours de fermentation) a des odeurs caractéristiques (fruité, doux et chocolat), un goût doux et fruits rouges et avec une qualité globale importante. Par contre, elle n'a pas de saveur amère ni astringente, d'odeur végétale, de goût végétal, animal et sous-bois qui sont caractéristiques de la liqueur 16 (cacao non fermenté). La liqueur 18 a un profil sensoriel typique de cacao malgache.

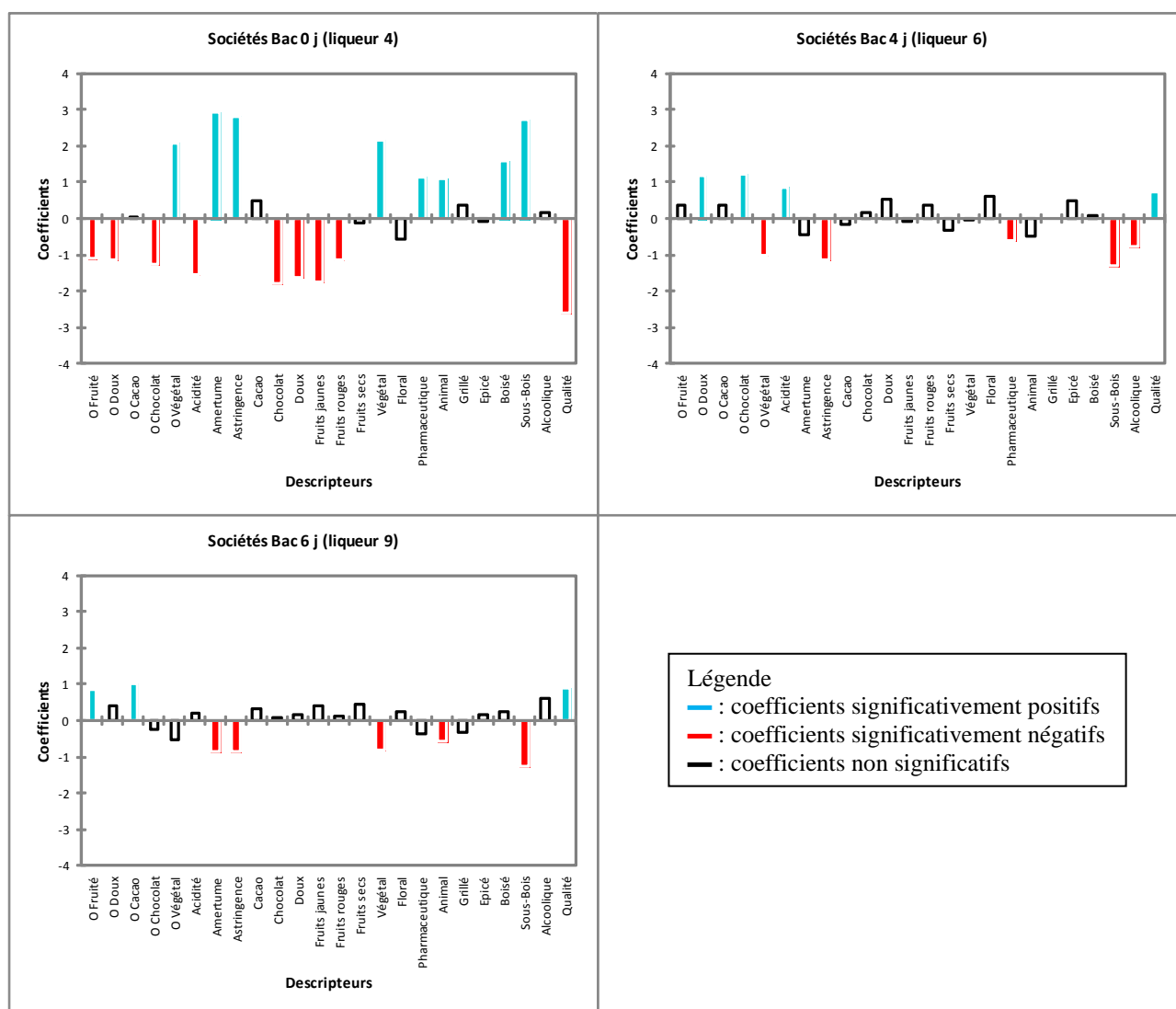


Figure 8. Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en bac de Trinitario chez la SOMIA

La liqueur 4 (0 jour de fermentation) a les mêmes caractéristiques que la liqueur 16 issue du groupe Paysans/Collecteurs. La liqueur 6 (4 jours de fermentation) a une odeur douce et chocolatée, une saveur acide et a une qualité globale légèrement au-dessus de la moyenne. Par contre, elle n'est pas astringente, n'a pas d'odeur végétale ni de goût de sous-bois. La liqueur 9 (6 jours de fermentation) a des odeurs fruitée, de cacao et une qualité globale

légèrement au-dessus de la moyenne. Par contre, elle n'a pas de saveur amère ni astringente, de goût végétal, animal et sous-bois qui sont caractéristiques de la liqueur 4 (cacao non fermenté). Il n'y a pas vraiment de différence au niveau des profils sensoriels entre les liqueurs de cacaos fermentés à 4 et 6 jours pour la SOMIA.

En comparant les 2 structures, les liqueurs issues de cacao non fermenté ont le même profil sensoriel. Par contre, au niveau des liqueurs de cacaos fermentés il y a une différence. En effet, pour le groupe Paysans/Collecteurs il y a une évolution du profil sensoriel au cours de la fermentation entre 0 et 6 jour(s) tandis que chez le groupe Sociétés à 4 et 6 jours de fermentation le résultat est le même.

- Comparaison au sein d'une même structure

* Au niveau du procédé (comparaison entre bacs et sacs au niveau du groupe Paysans/Collecteurs)

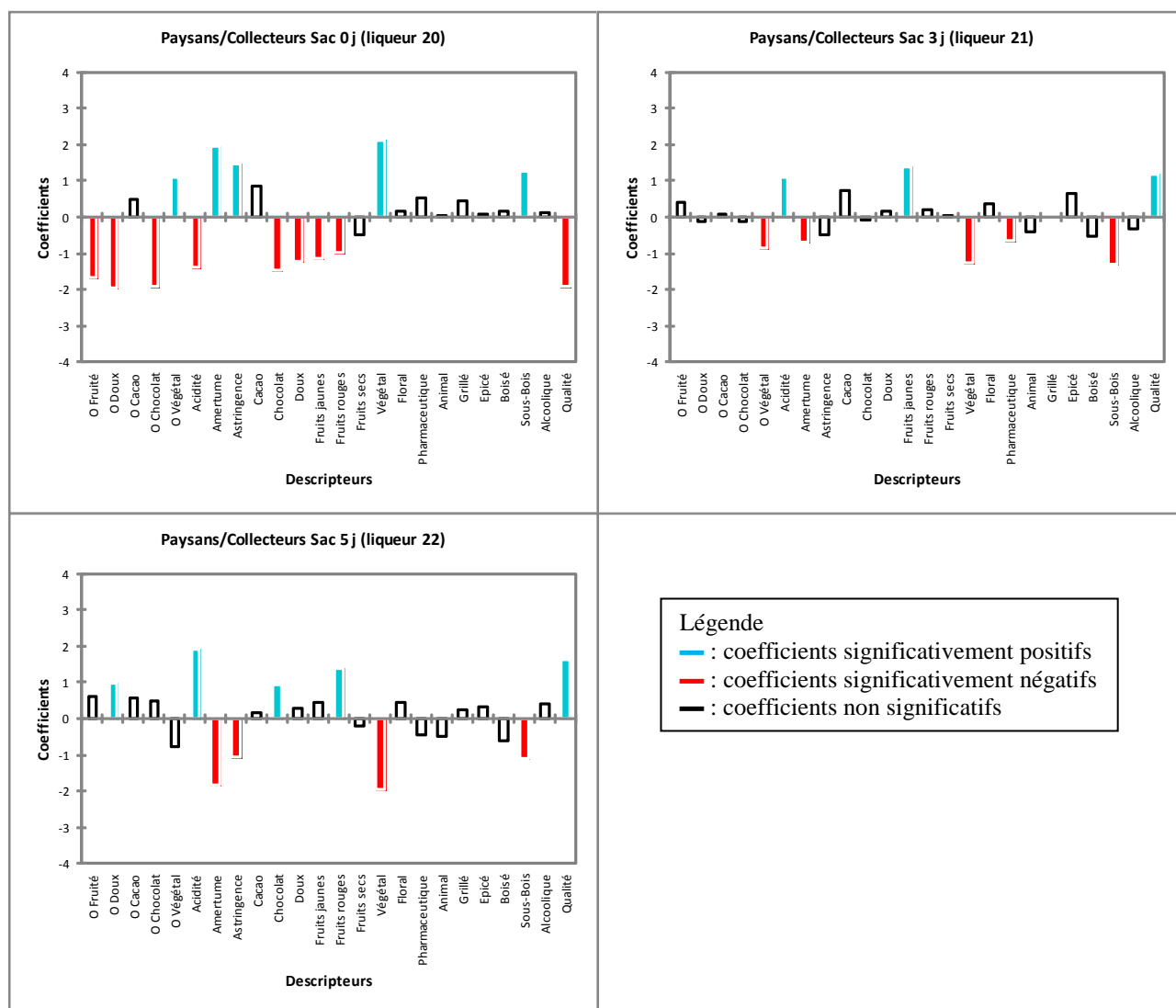


Figure 9. Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en sac de Trinitario chez les Paysans/Collecteurs

La liqueur 20 (0 jour de fermentation) a les mêmes caractéristiques que les liqueurs de cacao non fermenté. La liqueur 21 (3 jours de fermentation) a une saveur acide, un goût de fruits jaunes et a une qualité globale légèrement au-dessus de la moyenne. Par contre, elle n'a pas d'amertume, n'a pas d'odeur végétale, n'a pas de goût végétal ni de sous-bois. La liqueur 22 (6 jours de fermentation) a une odeur de cacao, une saveur acide, un goût doux, de fruits rouges et une qualité globale au-dessus de la moyenne. Par contre, elle n'a pas de saveur amère ni astringente, de goût végétal et sous-bois. Les descripteurs caractéristiques au niveau des profils sensoriels sont plus marqués entre les liqueurs de cacaos fermentés à 4 jours qu'à 6 jours.

En comparant la cinétique de fermentation entre les bacs (figure 7) et les sacs (figure 9), les profils sensoriels sont les mêmes à 0 et 3 jour(s) de fermentation. Une légère différence est observée à 5 jours de fermentation.

* Au niveau de la matière première (comparaison entre Trinitarios et Criollos au niveau du groupe Sociétés)

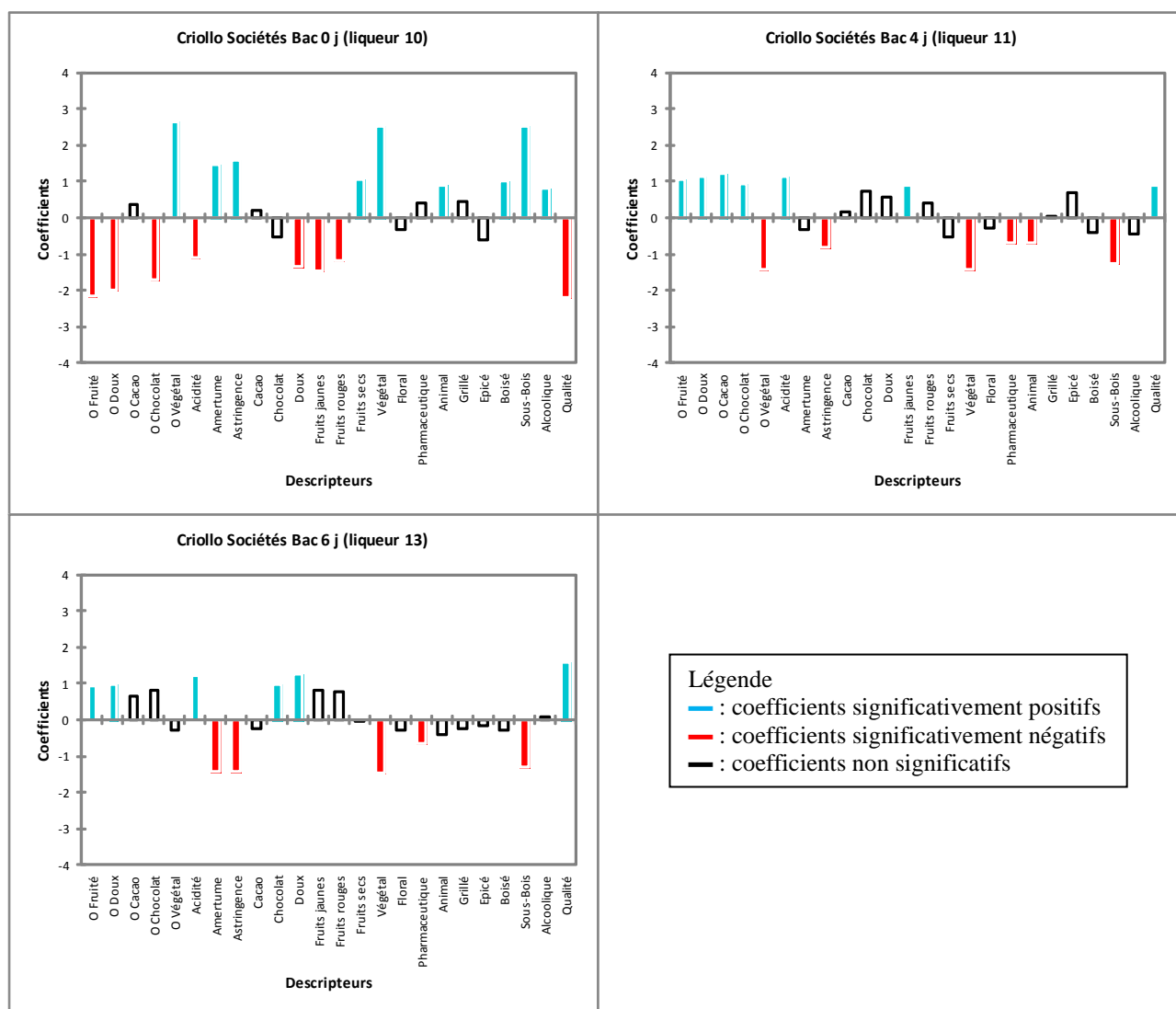


Figure 10. Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en bac de Criollo chez la SOMIA

La liqueur 10 (0 jour de fermentation) a les mêmes caractéristiques que les liqueurs de cacao non fermenté avec en plus un goût de fruits secs. La liqueur 11 (4 jours de fermentation) a une odeur de fruité, de doux, de cacao et de chocolat, une saveur acide, un goût de fruits jaunes et a une qualité globale légèrement au-dessus de la moyenne. Par contre,

elle n'est pas astringente, n'a pas d'odeur végétale, n'a pas de goût végétal ni de sous-bois. La liqueur 13 (6 jours de fermentation) a des odeurs de fruité et de cacao, une saveur acide, un goût de chocolat et doux et une qualité globale au-dessus de la moyenne. Par contre, elle n'a pas de saveur amère ni astringente, de goût végétal et de sous-bois. En effet, Le Criollo diffère sensiblement de la plupart des autres cacaos en raison de son amertume et astringence moins prononcées (Wolters, 1999). Le cacao rare de type Criollo est considéré comme présentant l'une des meilleures qualités de saveur (Cuatrecasas, 1964).

La différence au niveau des profils sensoriels entre les liqueurs de cacaos fermentés en bac de Trinitarios (figure 8) par rapport à des Criollos (figure 10) est que ces derniers possèdent des caractéristiques fruitées tout au long de la fermentation.

2. 1. 2. 3. 3. Synthèse des résultats

Après avoir comparé en groupe les échantillons, on réalise des analyses de données afin d'avoir une vision globale de l'ensemble de ces produits. Des analyses en composantes principales (ACP) ainsi que des classifications ascendantes hiérarchiques (CAH) sont réalisées.

L'**annexe 2** est un tableau issu de la caractérisation des produits regroupant les descripteurs non significatifs ou significativement discriminants (positivement ou négativement) caractérisant l'ensemble des liqueurs.

Le tableau V est un résumé de l'annexe 2. Il comptabilise le nombre de descripteurs discriminants avec un coefficient significativement positif ou négatif et ceux non significatifs. Les chiffres en gras mettent en évidence les liqueurs où la majorité des descripteurs (>12) ne sont pas significativement discriminants. Ces liqueurs sont donc faiblement caractérisées par les descripteurs. Pour les liqueurs issues de fèves non fermentées ou fermentées 1 jour, les trois quarts des descripteurs sur l'ensemble sont utilisés pour caractériser ces liqueurs. Pour les liqueurs fermentées de 2 à 6 jours, seulement la moitié de ces liqueurs sont caractérisées par au moins 12 descripteurs significativement discriminants. Le constat est qu'il y a 2 groupes distincts : les non fermentés/fermentés 1 jour et les fermentés de 2 à 6 jours. Pour les liqueurs du premier groupe, on peut supposer que des descripteurs particuliers caractérisent ces produits tandis que pour ceux du deuxième groupe ce n'est pas forcément les mêmes descripteurs qui caractérisent les produits selon le temps de fermentation. Cette observation pourra être confirmée avec une ACP notamment.

Tableau V. Discrimination des produits par la somme des descripteurs significatifs

Temps de fermentation	Numéro de la liqueur	Somme des coefficients significativement positifs	Somme des coefficients significativement négatifs	Somme des coefficients non significatifs
0	4	8	9	7
0	10	9	8	7
0	16	8	11	5
0	20	5	9	10
0	23	8	11	5
0	29	6	10	8
0	33	8	9	7
0	34	8	10	6
0	39	7	10	7
0	42	9	9	6
0	48	8	10	6
1	30	8	11	5
1	31	8	9	7
1	35	7	7	10
1	36	5	1	18
1	40	7	9	8
2	5	4	2	18
2	14	1	3	20
2	32	4	4	16
2	43	6	7	11
2	46	8	6	10
2	47	3	2	19
2	49	6	7	11
3	1	8	6	10
3	15	2	4	18
3	17	2	4	18
3	21	3	5	16
3	24	4	7	13
3	25	7	6	11
3	26	1	5	18
3	27	4	10	10
3	41	5	7	12
4	6	4	5	15
4	11	7	6	11
4	12	6	4	14
4	28	5	8	11
4	37	10	7	7
4	44	8	7	9
4	50	8	6	10

Tableau V (suite et fin)

Temps de fermentation	Numéro de la liqueur	Somme des coefficients significativement positifs	Somme des coefficients significativement négatifs	Somme des coefficients non significatifs
5	7	5	3	16
5	18	6	8	10
5	22	5	4	15
5	38	10	7	7
5	45	8	10	6
5	51	5	6	13
6	2	6	7	11
6	3	5	5	14
6	8	3	7	14
6	9	3	5	16
6	13	6	5	13
6	19	8	4	12

- Analyse en composantes principales

Des ACP sont réalisées afin d'étudier les corrélations entre les liqueurs, le temps de fermentation et les descripteurs.

L'ACP est une analyse factorielle essentiellement descriptive : son objectif est de présenter, sous forme graphique, le maximum de l'information contenue dans un tableau de données, composé de n lignes (individus) et p colonnes (variables) (avec 51 lignes (liqueurs) et 24 colonnes (descripteurs) dans notre cas).

L'analyse en composantes principales permet d'examiner les relations entre des variables pouvant être corrélées. L'objectif est de résumer la variabilité entre les individus en un minimum de dimensions non corrélées (les composantes principales) avec une perte d'information minimale. L'ACP permet à la fois d'établir le bilan des ressemblances entre les individus, le bilan des ressemblances entre les variables et de synthétiser l'information sur les composantes principales (Escofier et Pagès, 1998). En ACP, le tableau des données est centré avant l'analyse. En outre, il est parfois utile de standardiser les variables de l'analyse afin que les éventuelles différences entre les échelles de mesure n'influent pas. Il s'agit alors de réduire les données en divisant les valeurs par l'écart-type de la variable en cause pour que toutes les variables aient la même variabilité, donc la même influence dans le calcul des distances entre individus. On parle alors d'ACP « normée », ce qui est notre cas.

La figure 11 est une ACP permettant la visualisation des 51 liqueurs de cacao. Les axes 1 et 2 portent respectivement 67,29 % et 11,04 % de l'information. Il apparaît globalement 2 groupes de liqueurs bien distincts (cercles vert et rose).

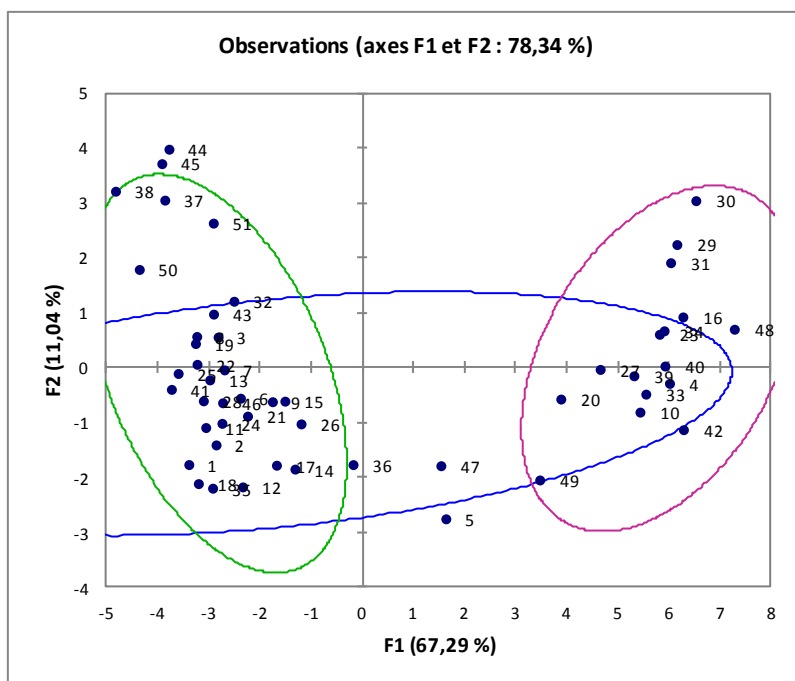


Figure 11. ACP des 51 échantillons

Une nouvelle ACP est réalisée selon les descripteurs et les temps de fermentation afin de confirmer une corrélation entre les groupes et le temps de fermentation (figure 12). Il apparaît globalement 2 groupes de descripteurs bien distincts et proches de l'ellipse de confiance. Plus les points correspondant aux descripteurs sont proches du cercle plus ces variables sont pertinentes. Seuls les descripteurs alcoolique, grillé, fruits secs, cacao et odeur cacao n'appartiennent à aucun de ces 2 groupes. Les liqueurs de cacaos non fermentés ou fermentés à 1 jour se distinguent des liqueurs de cacaos fermentés à 2 jours ou plus. Les liqueurs suivant le temps de fermentation sont assez mal représentées sur les plans F1/F2. Les variables F0, F1, F3, F4, F5 et F6 contribuent à la construction de l'axe F1 et la variable F2 contribue à la construction de l'axe F2.

Les liqueurs de cacaos non fermentés sont plutôt corrélées aux descripteurs négatifs (pharmaceutique, astringence, sous-bois, animal, amertume) tandis que les liqueurs de cacaos fermentés sont plutôt corrélées aux descripteurs positifs (fruits rouges, fruits jaunes, odeur fruitée, odeur doux, doux, odeur chocolat, chocolat).

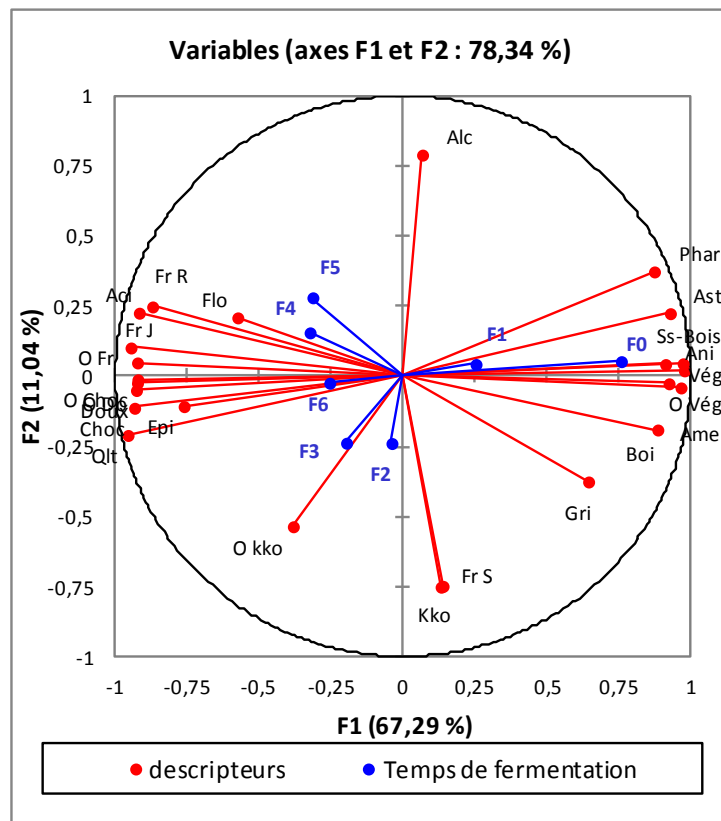


Figure 12. ACP suivant les descripteurs et le temps de fermentation

- Classification ascendante hiérarchique

Une CAH est réalisée pour les 51 liqueurs afin de les classer dans des groupes.

Tableau VI. Répartition des 51 liqueurs selon la CAH

Classe	1	2	3
	KASSAM STD- 3j	SOM2-1005-0j	SOM2-1005-2j
	KASSAM SUP-6j	CRIOLLO1-2904-0j	BAC4-0306-1j
	SOM1-2504-6j	BAC5-2406-0j	CRIOLLO2-0606-2j
	SOM2-1005-4j	SAC1-0705-0j	
	SOM2-1005-5j	SAC2-2305-0j	
	SOM2-1005-6j	SAC5-2406-3j	
	SOM3-0806-6j	SAC3-0406-0j	
	CRIOLLO1-2904-4j	SAC3-0306-1j	
	CRIOLLO en stock	SAC4-0306-1j	
	CRIOLLO2-0606-6j	SAC5-2406-0j	
	BAC1-2204-2j	BAC1-2204-0j	
	BAC3-0206-3j-SS	BAC2-2705-0j	
	BAC5-2406-3j	BAC3-0206-1j	
	BAC5-2406-5j	SOM1-2504-0j	
	BAC4-SEC-6j	SOM3-0806-0j	
	SAC1-0705-3j	SOM3-0806-2j	
	SAC1-0705-5j-SS		
	SAC2-2305-3j		
	SAC3-SEC-3j		
	SAC4-SEC-3j		
	SAC5-2306-4j		
	SAC4-0206-2j		
	BAC1-2204-1j		
	BAC4-3005-4j		
	SAC1-0705-5j-SI		
	BAC3-0206-3j		
	SOM1-2504-2j		
	SOM1-2504-4j		
	SOM1-2504-5j		
	CRIOLLO1-2904-2j		
	SOM3-0806-4j		
	SOM3-0806-5j		

La CAH a classé les 51 liqueurs en 3 groupes (tableau VI). Le nombre de jour de fermentation est indiqué (4 j pour l'échantillon Criollo en stock). Les échantillons fermentés en sac sont indiqués par « sac », tous les autres échantillons sont fermentés en bac. Le groupe 1 contient les liqueurs dont les fèves ont été fermentées 3 jusqu'à 6 jours (sauf pour les échantillons en vert et en rouge de la première colonne). Le groupe 2 contient les liqueurs dont les fèves n'ont pas été fermentées, 2 sacs et 1 bac fermentés 1 jour (sauf pour les échantillons en vert et en rouge de la deuxième colonne). Le groupe 3 contient des liqueurs qui n'appartenaient à aucun des 2 groupes lors de l'ACP des 51 échantillons (figure 11). Les

liqueurs dont les fèves ont été fermentées en sac sont réparties équitablement entre les deux premiers groupes. Les liqueurs dont les fèves ont été fermentées 2 jours sont réparties entre les 3 classes.

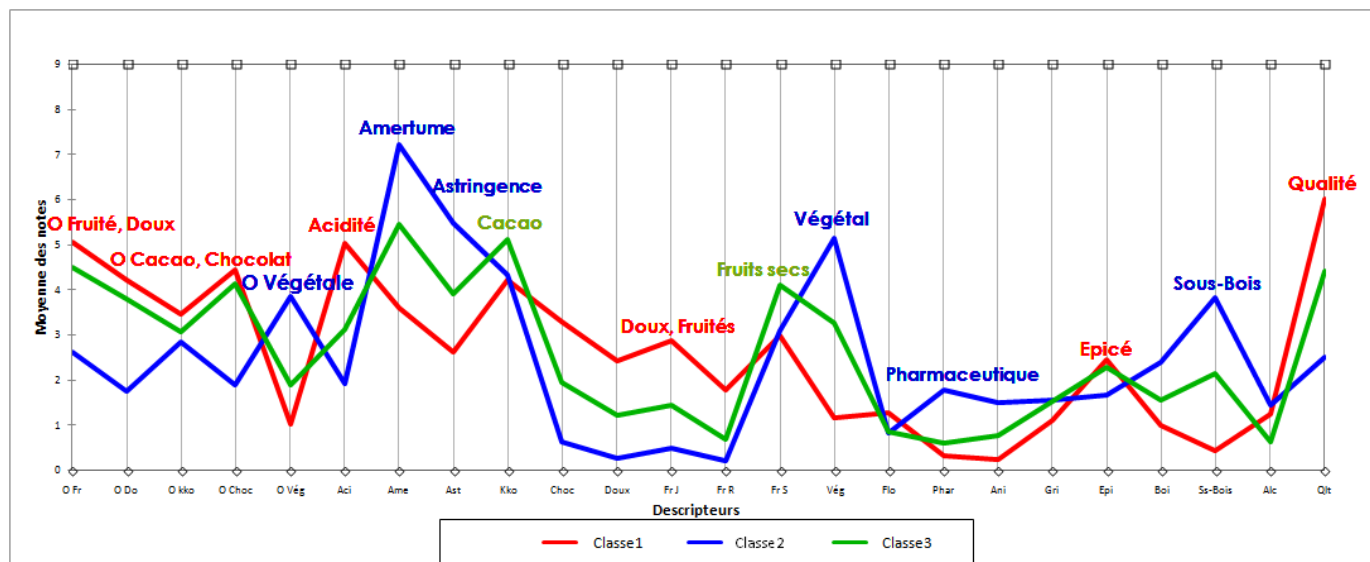


Figure 13. Profil des 3 classes des liqueurs selon la CAH

La figure 13 représente la moyenne des notes des échantillons regroupés par classe pour chaque descripteur. En faisant la comparaison avec le tableau VI, on constate que la classe 1 (cacaos fermentés 3 à 6 jours) est caractérisée par les critères odeurs et goûts de fruité et de doux, acide, odeurs cacao et chocolat, saveur acide et une bonne qualité globale. La classe 2 (cacaos non fermentés ou fermentés 1 jour) est caractérisée par les critères odeur et goût végétal, saveurs amère et astringente, astringent, goûts végétal, pharmaceutique et sous-bois. La classe 3 est caractérisée par les critères goûts cacao et fruits secs. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors des ACP précédentes.

2. 2. Analyse chimique

Le lien entre évaluation sensorielle et composition chimique (composés volatils et non volatils) a été souligné par plusieurs auteurs. Ainsi, l'amertume et l'astringence sont des éléments importants de l'arôme du cacao. L'astringence est une sensation tandis que l'amertume est une saveur de base. Bien que l'amertume puisse être attribuée en partie à des

purines, les deux saveurs sont principalement causées par des composés phénoliques. La théobromine est soupçonnée d'être responsable de l'amertume du cacao et les flavan-3-ols de l'astringence du cacao (Stark *et al.*, 2006). Dans les liqueurs de cacao équatorien de type Arriba, les polyphénols sont positivement corrélés à l'astringence, l'amertume et la note verte ; et négativement corrélés au caractère fruité (Luna *et al.*, 2002). Un certain nombre de glycopyranosides de polyphénol, ainsi qu'une série de N-phénylpropénoyl-L-amino-acides ont été identifiés comme composés clés astringents de cacaos torréfiés.

L'amertume est stimulée par des substances telles que la quinine ou la caféine, mais sans s'y limiter. Les 2,5-dicétopipérazines et flavan-3-ols sont aussi les inducteurs clés de l'amertume.

Il est donc important de caractériser chimiquement les fèves de cacao. Des analyses chimiques sont réalisées sur la poudre de cacao afin d'identifier la composition chimique grâce à la spectrométrie proche infra-rouge et à la micro-extraction en phase solide couplée à une CG-SM.

2. 2. 1. La spectrométrie proche infra-rouge (SPIR)

La spectrométrie proche infrarouge (SPIR) est la mesure de l'absorption (longueur d'onde et intensité) de la lumière proche infrarouge par un échantillon. La quantité d'énergie lumineuse (photons) absorbée suit la loi de Beer-Lambert : l'absorbance est proportionnelle à la concentration du constituant. Elle ne dose pas directement un constituant (eau, protéines, matières grasses, glucides, fibres...), mais quantifie le nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant (O-H pour l'eau, N-H pour les protéines, C-H pour les matières grasses...). On peut estimer la composition chimique des échantillons par la simple mesure de l'absorption de l'énergie à chaque longueur d'onde par l'échantillon.

La SPIR est une technique très efficace pour le criblage à haut débit de produits agronomiques et agroalimentaires pour leurs caractéristiques chimiques (Hue *et al.*, 2014). Cette technique est rapide et non destructrice de l'échantillon (Alvarez *et al.*, 2012).

Pour notre étude, elle a permis le dosage et le suivi de la teneur de différents constituants au cours de la fermentation. Sur la base des modèles prédictifs proche infra-rouge développés au Cirad pour le contrôle qualité des cacaos marchands (fèves séchées), les teneurs des composés suivants ont pu être prédites : matière sèche (%), matière grasse (%)

MS), caféine (% MS), théobromine (% MS), épicatechine (mg/g MS) et ses oligomères (procyanidine B2, procyanidine B5 et procyanidine C1 en mg/g MS) ; et azote ammoniacal (ppm MS).

Le spectre moyen, calculé à partir de la moyenne des 51 échantillons analysés, de l'absorbance en fonction des longueurs d'ondes peut être tracé. De même, l'écart-type des absorbances des 51 échantillons en fonction des longueurs d'onde est calculé. La figure 14 représente le spectre corrigé de l'écart-type des absorbances en fonction des longueurs d'onde.

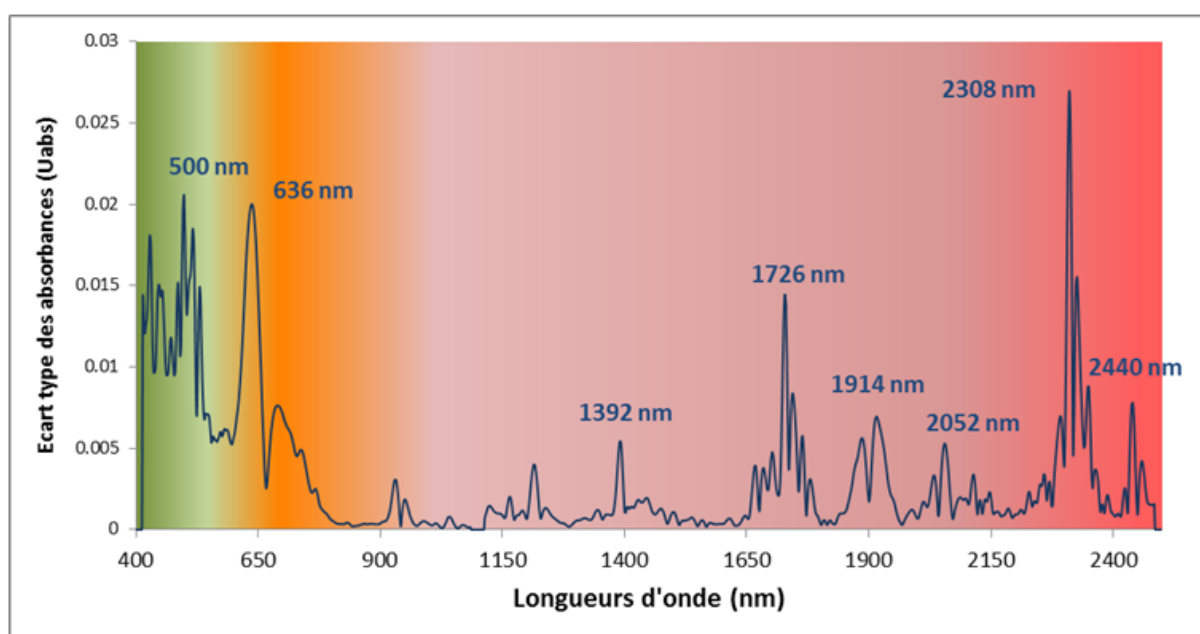


Figure 14. Spectre corrigé de l'écart-type des absorbances en fonction des longueurs d'onde des 51 échantillons analysés

Les écarts-types sont importants aux longueurs d'onde de 500 nm (vert) et de 636 nm (orange/rouge). Les échantillons n'absorbent pas à la même intensité à ces longueurs d'onde ; c'est-à-dire que la poudre de cacao reflète plus ou moins la couleur complémentaire, qui est rouge/pourpre et bleu/vert. Les autres écarts-types importants sont au niveau de différentes longueurs d'onde qui correspondent à des bandes d'absorption. Les composés et les liaisons spécifiques aux longueurs d'onde spécifiques sont présentés dans le tableau VIII.

Tableau VII. Principaux pics de variation dans les spectres et les correspondances chimiques

Longueur d'onde (nm)	Liaison	Composés
500		Absorption dans le vert
636		Absorption dans l'orange/rouge
1392	C-H et CH ₂	Matières grasses
1726	C-H et CH ₂	Matières Grasses
1914	O-H	Eau, Cellulose
2052	N-H	Protéines
2308	CH ₂	Matières grasses
2440	C=O, CONH	Amides

La quantification et le suivi de l'évolution de divers constituants non volatils montrent que :

- La teneur en matière grasse des échantillons varie entre 50 et 58 % de la matière sèche et n'est pas liée au temps de fermentation. Cette teneur correspond aux résultats attendus, la graine fraîche renfermant 50 à 55 % de matière grasse sous forme de beurre de cacao (Bastide, 2007). Le beurre de cacao est constitué principalement d'acides gras saturés (59,8%), mono-insaturés (38,1 %) et faiblement d'acide gras poly-insaturés (2,1 %).

Tableau VIII. Composition en acides gras du beurre de cacao (Barel, 2009)

Acides gras	Formule chimique	Pourcentage
acide oléique	c18:1, n-9, <i>cis</i>	38,1
Acide stéarique	C18:0	35,4
Acide palmitique	C16:0	24,4
Acide linoléique	C18:2, n-6	2,1

- La teneur en polyphénols est faible de 0,3 % dans les fèves vertes avant fermentation au lieu d'une moyenne de 5 % dans les cacaos marchands. Les composés phénoliques sont indésirables dans les produits de cacao et ne sont pas normalement présents dans un cacao de qualité (Jinap *et al.*, 1998) confirmant ainsi le classement des cacaos de Madagascar parmi les cacaos fins mondiaux. A titre de comparaison, la poudre de cacao en contient 2 %, le chocolat noir 0,8 % et le chocolat au lait 0,5 %, le thé vert 0,3 % et le vin rouge 0,15 %. Les polyphénols se répartissent en plusieurs familles. Ceux du cacao marchand sont principalement des flavanols, des anthocyanes et quelques rares dérivés hydroxycinnamiques (DHC). Les flavanols dominent nettement : à eux seuls, ils représentent 90 % des polyphénols du cacao. Les flavanols, sont essentiellement des procyanidines : le monomère est

l'épicatéchine, les dimères la procyanidine B2 et la procyanidine B5, et le trimère la procyanidine C1. Avec les anthocyanes, ils ont la plus forte action antioxydante (Barel, 2009).

Les anthocyanes, principalement la 3- α -D-galactosyl-cyanidine et la 3- β -L-arabinosyl-cyanidine, sont responsables de la couleur. Dans le cacao, c'est leur transformation pendant la fermentation qui fait passer les fèves du violet au brun. La variété Criollo, à cotylédons blancs, ne possède pas d'anthocyanes.

La figure 15 montre que la teneur en polyphénols (épicatéchine, procyanidines B2, B5 et C1) diminue au cours de la fermentation.

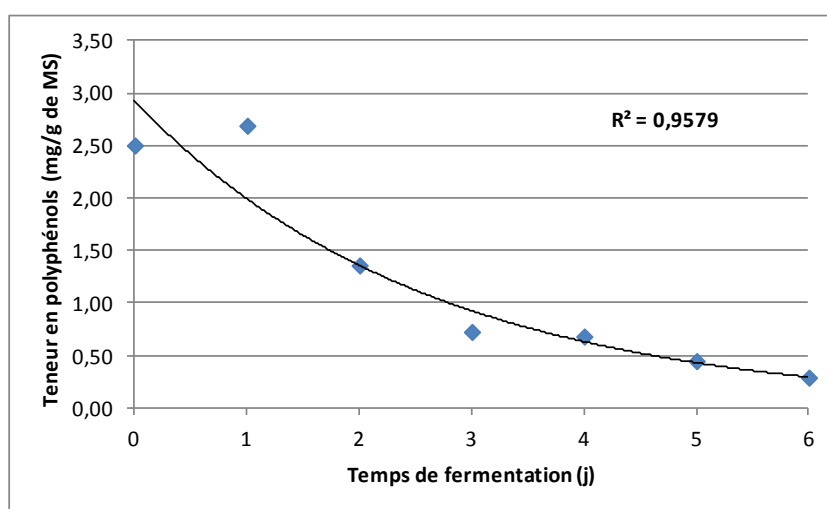


Figure 15. Evolution de la teneur en polyphénols totaux des 51 échantillons regroupés par jour de fermentation

La figure 16 illustre bien la diminution de la teneur en épicatéchine de 0 à 6 jour(s) de fermentation.

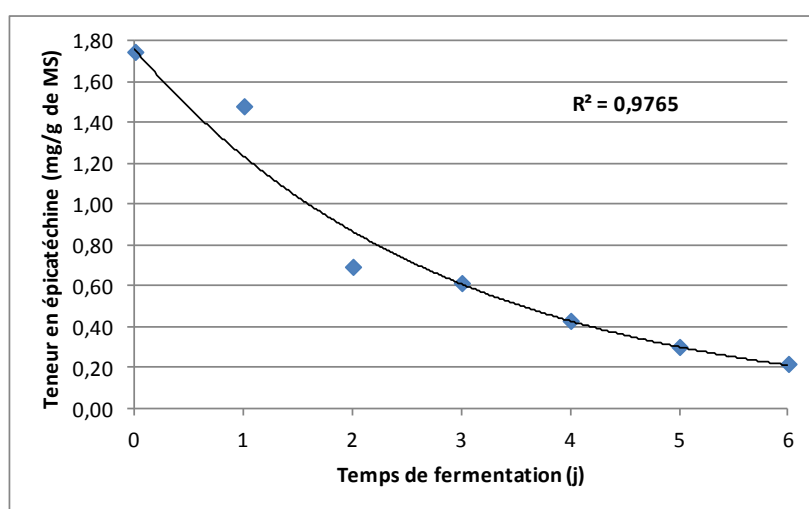


Figure 16. Evolution de la teneur en épicatéchine des 51 échantillons regroupés par jour de fermentation

Pendant la fermentation, la teneur en polyphénols diminue de manière significative en raison principalement de l'activité de l'enzyme polyphénol oxydase (Rohan, 1958). Comme cette enzyme est particulièrement sensible à la fois à la fermentation et au séchage, son activité est fortement réduite pendant les premiers jours de fermentation. Ainsi, un faible niveau de l'activité de la polyphénol oxydase pendant le reste du processus est suffisant pour effectuer les réactions d'oxydation qui prendront place dans la partie aérobie de la fermentation et de diminuer de manière significative la teneur en polyphénols. Toutefois, étant donné que la polyphénol oxydase est fortement inactivée, il pourrait également être vrai que l'oxydation non enzymatique des polyphénols est impliquée dans le processus (Hansen *et al.*, 1998).

On peut souligner aussi que l'évolution des teneurs en épicatechine, en polyphénols totaux et en azote ammoniacal des échantillons regroupés par jour de fermentation et par type de fermentation (bac ou sac) a montré des teneurs similaires pour un même jour de fermentation que ce soit en bac ou en sac. La figure 17 montre l'augmentation de l'azote ammoniacal au cours de la fermentation.

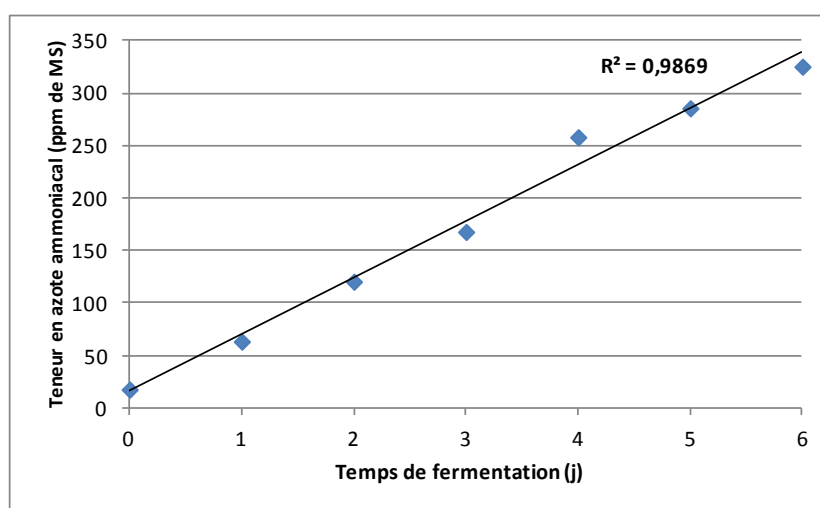


Figure 17. Evolution de la teneur en azote ammoniacal des 51 échantillons regroupés par jour de fermentation

Suivre l'évolution de l'azote total revient donc à suivre l'évolution des polyphénols.

- La teneur en méthylxanthines (caféine et théobromine) est légèrement inférieure aux normes habituelles (0,4 % en caféine et 1,6 % en théobromine soit un ratio théobromine/caféine de

l'ordre de 4). La figure 18 montre une variabilité de la teneur en caféine selon les échantillons. La figure 18 montre aussi que les 6 échantillons de type Criollo ont des teneurs plus élevées en caféine comparées à celles des autres échantillons analysés. De même que les ratios théobromine/caféine sont plus faibles pour les Criollos que pour les autres cacaos.

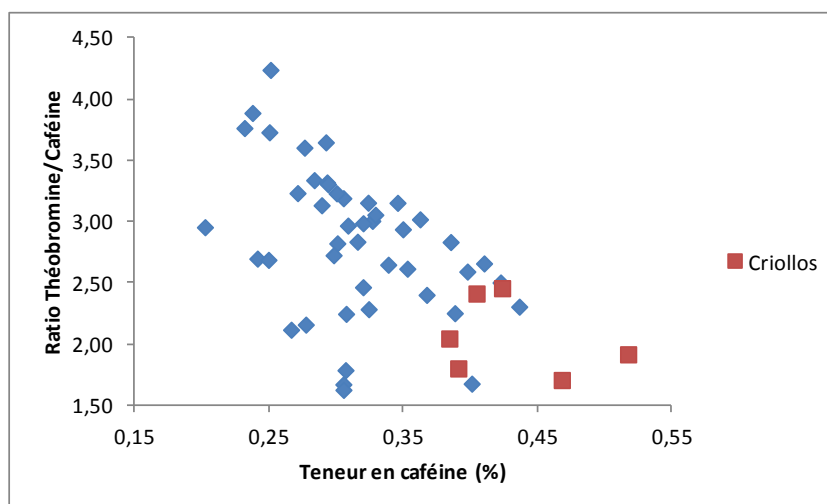


Figure 18. Ratio théobromine/caféine en fonction de la teneur en caféine des 51 échantillons analysés

Ces échantillons pourraient se rapprocher des Criollos équatoriens pour lesquels les concentrations de caféine dans les liqueurs étaient de 3,4 à 7 fois inférieures à celles de la théobromine (Luna *et al.*, 2002).

D'autres résultats ont montré que la théobromine a tendance à diminuer avec la fermentation en accord avec Timbie qui mentionne qu'au cours de la fermentation, un quart de la teneur des alcaloïdes puriques de la théobromine et de la caféine des cotylédons est perdu par exsudation dans le tégument et le mucilage (Timbie *et al.*, 1978).

2. 2. 2. L'analyse des composés volatils

2. 2. 2. 1. Mise au point d'une méthode SPME

Outre l'extraction par solvant et des techniques de distillation, la SPME (Solid Phase MicroExtraction) est utilisée pour extraire les composés volatils d'une matrice solide, liquide ou gazeuse (Yang et Peppard, 1994) La SPME repose sur le principe de l'adsorption des composés volatils présents dans une atmosphère saturée sur un polymère (Pawliszyn, 2000).

Elle est simple et rapide à mettre en œuvre (Gorecki et Pawliszyn, 1995). De plus, elle ne dénature pas les molécules. Cette technique, peu précise en quantitatif, permet de faire des comparaisons entre les différentes poudres de manière qualitative (présence/absence) voire semi-quantitative par l'usage d'un étalon interne.

Suite aux travaux d'Elisa (Bousquet, 2013), la mise en place d'un plan d'expérience a mis en évidence l'importance de différents facteurs dans le piégeage des composés volatils : la granulométrie de la poudre de cacao, le temps d'équilibration et le temps de piégeage. Afin de comparer les divers échantillons de cacao, la mise au point d'une méthode semi-quantitative est nécessaire. Deux paramètres ont été pris en compte : le choix de l'étalon (nature, quantité) et la répartition de cet étalon de manière homogène dans la poudre de cacao.

Le décan-1-ol est choisi comme étalon interne car il n'est pas soluble dans l'eau, son temps de rétention est proche des molécules analysées sans co-éluer avec les autres molécules volatiles du cacao répertoriées dans la littérature. Le décan-1-ol, peu soluble dans l'eau est dilué dans du méthanol et 50 μ L d'étalon interne mis en contact avec l'échantillon. Ce volume de 50 μ L d'une solution convenablement diluée est choisi pour éviter une prise d'essai trop faible.

Une dispersion homogène de l'étalon interne à travers tout l'échantillon est souhaitable. De l'eau a été ajoutée à cet échantillon malgré un risque de solubilisation de certaines molécules hydrophiles et donc une moins bonne volatilisation des pyrazines (Bicchi *et al.*, 2011).

2. 2. 2. 2. Comparaison des composés volatils dans les différents produits

Vingt et un échantillons ont été choisis selon la représentation de l'ACP (cf. figure 11). Ces échantillons appartiennent à divers groupes d'individus représentatifs de la qualité gustative. Chaque échantillon a été analysé trois fois. Les résultats sont donnés dans le tableau IX.

Tableau IX. Molécules identifiées dans les 21 échantillons de poudre de cacao torréfié

Classe	Molécules identifiées	IRR bibliographiques*	IRR calculés	Sac1-0705-3j	Sac2-2305-3j	Sac4-sec-3j	Sac5-2306-4j	Sac1-0705-5j-SI	Sac1-0705-5j-SS	Criollo1-2904-2j	Criollo2-0606-2j	Bac3-0206-3j-SS	Kassam std-3j	Criollo1-2904-4j
Acides	Acide acétique	660	-	-	1,30±0,49	-	1,56±0,78	3,26±0,56	-	-	-	-	-	-
	Acide octadéc-9(Z)-énoïque	2144	2163	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alcanes	Tétradécane	1400	1398	-	-	-	-	-	-	traces	-	-	-	-
	Pentadécane	1500	1499	-	-	-	-	-	-	0,02±0,02	-	-	-	-
	Hexadécane	1600	1595	-	-	-	-	-	-	traces	-	-	-	-
Alcools	Butane-2,3-diol	782	797	-	0,42±0,18	traces	-	0,58±0,16	0,34±0,04	0,02±0,02	-	-	0,49±0,14	-
	2-phényléthanol	1118	1115	1,34±0,96	1,91±0,40	3,50±1,01	1,07±0,43	0,88±0,09	0,48±0,15	0,32±0,32	2,59±0,61	1,25±0,55	1,31±0,31	0,40±0,14
Aldéhydes	Benzaldéhyde	962	958	1,01±0,63	1,83±0,08	1,99±0,56	1,61±0,51	1,02±0,16	0,38±0,33	0,34±0,32	0,24±0,03	0,59±0,16	2,17±0,27	0,68±0,24
	Phénylacétaldéhyde	1049	1042	0,69±0,36	1,70±0,22	1,26±0,41	1,33±0,39	1,46±0,22	1,27±0,68	0,22±0,20	0,19±0,04	0,49±0,16	1,82±0,28	1,25±0,49
	Nonanal	1104	1104	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03±0,02
	(2E)-2-isopropyl-5-méthylhex-2-énal	1106	1109	-	-	-	-	-	0,03±0,02	-	-	-	-	-
	Décanal	1204	1205	0,03±0,02	-	-	-	-	-	0,02±0,02	0,03±0,02	-	-	-
Cétones	2-phénylbut-2-énal (t)	-	1277	0,26±0,12	0,57±0,15	0,76±0,20	0,43±0,12	0,94±0,17	0,07±0,07	0,10±0,09	0,07±0,05	0,16±0,04	0,48±0,04	0,18±0,05
	4-méthyl-2-phénylpent-2-énal (t)	-	1377	0,01±0,01	-	0,11±0,03	traces	traces	-	traces	0,05±0,03	-	traces	-
	5-méthyl-2-phénylhex-2-énal	1485	1495	0,15±0,06	0,55±0,16	0,48±0,12	0,55±0,16	0,64±0,07	0,56±0,44	0,03±0,03	-	0,07±0,02	0,78±0,05	0,22±0,09
	1-(1H-pyrrol-2-yl)éthanone	1060	1059	-	0,25±0,18	0,14±0,10	traces	traces	-	-	-	-	0,29±0,09	-
	1-phényléthanone (acétophénone)	1068	1067	-	-	0,20±0,07	traces	traces	-	-	-	-	traces	-
Esters	Nonan-2-one	1093	1091	traces	-	traces	-	-	0,04±0,03	-	-	0,07±0,05	-	-
	Heptadécane-2-one	1910	1899	-	-	-	2,02±1,82	-	0,25±0,24	-	-	-	-	-
	Acétate d'éthyle	628	-	-	-	-	-	9,23±2,33	3,24±1,98	0,57±0,54	-	0,96±0,46	-	1,53±0,69
	Acétate de 3-méthylbutyle	876	874	0,27±0,08	-	0,22±0,17	-	traces	0,46±0,33	0,14±0,13	-	0,54±0,11	traces	0,45±0,19
	Hexanoate d'éthyle	997	994	-	-	-	-	-	-	-	0,09±0,07	-	-	-
	Benzoate d'éthyle	1170	1173	traces	-	-	-	traces	traces	-	-	-	traces	-
	Butanedioate de diéthyle	1167	1178	-	-	-	-	-	0,03±0,02	0,03±0,02	-	-	-	0,16±0,06
	Octanoate d'éthyle	1195	1195	0,36±0,10	traces	0,34±0,11	0,11±0,08	0,27±0,06	0,27±0,09	0,16±0,16	1,00±0,08	0,17±0,04	0,22±0,06	0,34±0,14
	Acétate d'éthylphényl	1219	1247	0,09±0,06	-	0,04±0,03	-	traces	0,05±0,04	0,02±0,02	0,04±0,03	0,11±0,04	traces	0,18±0,07
	Acétate de 2-phényléthyle	1260	1260	0,78±0,30	1,57±0,28	2,03±0,58	1,20±0,34	2,37±0,40	1,16±0,78	0,27±0,26	0,83±0,35	2,56±0,87	2,28±0,21	1,14±0,42
	3-phénylpropanoate d'éthyle	1354	1352	-	-	-	-	-	-	traces	-	-	-	traces
	3-phénylprop-2-énoate de méthyle	1378	1387	-	-	-	-	traces	-	-	-	-	-	-
	Décanoate d'éthyle	1390	1393	0,13±0,06	-	0,17±0,03	traces	0,18±0,13	0,17±0,13	0,04±0,03	0,22±0,01	0,07±0,01	0,25±0,05	0,11±0,04
	3-phénylprop-2-énoate d'éthyle	1462	1470	-	traces	-	traces	0,08±0,06	-	-	-	-	-	-
	Dodécanoate d'éthyle	1595	1589	0,08±0,02	0,46±0,17	0,31±0,08	0,22±0,07	0,32±0,10	0,21±0,18	0,04±0,03	0,17±0,03	0,10±0,02	0,39±0,02	0,08±0,03
	Tétradécanoate d'éthyle	1780	1788	0,01±0,01	0,09±0,06	traces	traces	0,07±0,05	traces	-	-	-	0,07±0,05	-
	Héxadécanoate de méthyle	1916	1921	-	-	-	traces	-	traces	-	-	-	-	-
	Héxadécanoate d'éthyle	1978	1988	-	traces	traces	0,18±0,06	0,63±0,27	1,05±0,86	-	-	-	0,11±0,09	0,08±0,04
	Octadécanoate de méthyle	2140	2122	-	-	-	traces	traces	-	-	-	-	-	-
	Linoléate d'éthyle	2159	2159	-	-	-	traces	-	-	-	-	-	-	-
Pyrazines	Triméthylpyrazine	1000	998	-	traces	0,22±0,08	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-éthyl-2,5-diméthylpyrazine	1069	1079	0,07±0,06	-	traces	-	-	0,02±0,01	0,03±0,03	-	-	traces	0,06±0,05
	Tétraméthylpyrazine	1086	1087	0,24±0,17	1,25±0,40	0,55±0,14	1,18±0,51	0,63±0,07	-	-	-	0,18±0,04	3,64±0,92	-
	6-éthyl-2,3,5-triméthylpyrazine (t)	-	1161	0,05±0,03	-	0,15±0,04	traces	traces	-	-	-	0,02±0,01	0,17±0,03	-

(t) : tentative d'identification

IRR : indices de rétention relatifs

Masse moyenne (µg/g)

Tableau IX (suite et fin)

Classe	Molécules identifiées	IRR bibliographiques*	IRR calculés	SOM3-0806- 5j	SOM1- 2504-5j	SOM2- 1005-5j	Bac5- 2406-5j	Kassam sup- 6j	SOM1- 2504-6j	Bac4-sec-6j	SOM3- 0806-6j	Criollo2- 0606-6j	SOM2- 1005-6j
Acides	Acide acétique	660	-	-	-	-	-	-	-	-	5,10±3,78	6,29±6,17	1,36±0,88
	Acide octadéc-9(Z)-énoïque	2144	2163	-	-	-	0,13±0,10	-	-	-	-	-	-
Alcanes	Tétradécane	1400	1398	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pentadécane	1500	1499	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hexadécane	1600	1595	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Butane-2,3-diol	782	797	0,70±0,48	-	0,20±0,14	-	-	-	0,96±0,82	1,67±1,56	1,49±1,44	0,46±0,17
Alcools	2-phényléthanol	1118	1115	3,03±1,61	0,67±0,46	1,25±0,88	1,12±0,52	1,17±0,34	0,43±0,14	0,41±0,28	4,11±2,75	3,04±1,99	0,82±0,20
	Benzaldéhyde	962	958	1,32±0,59	0,49±0,22	1,86±1,11	3,54±1,73	1,68±0,48	-	1,70±1,22	2,39±1,36	1,80±0,86	0,84±0,20
Aldéhydes	Phénylacétaldéhyde	1049	1042	1,39±0,40	0,91±0,40	2,05±1,17	2,31±1,06	1,61±0,40	0,84±0,25	2,44±1,35	2,35±1,18	2,58±1,13	1,68±0,23
	Nonanal	1104	1104	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(2E)-2-isopropyl-5-méthylhex-2-éнал	1106	1109	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Décanal	1204	1205	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-phénylbut-2-éнал (t)	-	1277	0,29±0,06	0,14±0,06	0,50±0,30	1,71±0,81	0,51±0,12	0,13±0,03	0,37±0,15	0,63±0,23	0,67±0,27	0,31±0,03
	4-méthyl-2-phénylpent-2-éнал (t)	-	1377	-	traces	traces	traces	0,03±0,02	traces	traces	-	traces	-
	5-méthyl-2-phénylhex-2-éнал	1485	1495	0,43±0,12	0,19±0,09	0,57±0,33	1,14±0,44	0,43±0,06	0,20±0,07	0,85±0,30	0,93±0,37	1,30±0,53	0,24±0,01
	1-(1H-pyrrol-2-yl)éthanone	1060	1059	0,41±0,29	-	0,33±0,28	0,13±0,12	0,12±0,09	-	0,97±0,75	traces	0,54±0,53	0,28±0,22
	1-phényléthanone (acétophénone)	1068	1067	-	-	-	-	traces	-	0,15±0,07	-	-	traces
	Nonan-2-one	1093	1091	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Esters	Heptadécane-2-one	1910	1899	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acétate d'éthyle	628	-	-	1,30±1,17	-	-	-	0,62±0,33	-	-	-	-
	Acétate de 3-méthylbutyle	876	874	traces	traces	-	-	0,56±0,10	0,30±0,10	-	traces	traces	traces
	Hexanoate d'éthyle	997	994	traces	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Benzoate d'éthyle	1170	1173	traces	-	traces	-	traces	-	-	-	-	-
	Butanedioate de diéthyle	1167	1178	0,47±0,20	0,09±0,08	-	-	-	0,04±0,03	-	traces	traces	-
	Octanoate d'éthyle	1195	1195	0,78±0,21	0,30±0,14	0,51±0,22	0,13±0,12	0,35±0,06	0,36±0,09	traces	0,79±0,38	0,71±0,27	0,18±0,03
	Acétate d'éthylphényl	1219	1247	0,26±0,05	0,15±0,05	traces	traces	0,05±0,04	0,13±0,04	traces	0,20±0,16	0,25±0,22	traces
	Acétate de 2-phényléthyle	1260	1260	2,98±0,48	1,47±0,52	1,73±0,99	2,09±0,88	2,29±0,54	-	0,95±0,38	5,09±1,94	4,03±1,43	1,67±0,14
	3-phénylpropanoate d'éthyle	1354	1352	traces	traces	-	-	-	traces	-	-	traces	traces
	3-phénylprop-2-énoate de méthyle	1378	1387	traces	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Décanoate d'éthyle	1390	1393	0,54±0,16	0,12±0,05	0,37±0,14	0,06±0,00	0,09±0,01	0,12±0,03	traces	0,63±0,29	0,59±0,23	traces
	3-phénylprop-2-énoate d'éthyle	1462	1470	0,09±0,06	-	traces	-	-	-	traces	traces	traces	traces
	Dodécanoate d'éthyle	1595	1589	0,52±0,19	0,14±0,08	0,28±0,08	0,18±0,14	0,15±0,02	0,09±0,03	0,19±0,07	0,59±0,24	0,25±0,23	0,17±0,03
	Tétradécanoate d'éthyle	1780	1788	0,18±0,07	0,05±0,05	-	traces	traces	traces	traces	0,22±0,06	-	traces
	Héxadécanoate de méthyle	1916	1921	-	-	-	traces	-	-	0,03±0,02	traces	-	traces
	Héxadécanoate d'éthyle	1978	1988	0,95±0,29	0,34±0,13	0,24±0,07	0,23±0,10	-	0,06±0,05	0,11±0,10	1,42±0,35	1,03±0,18	0,56±0,30
	Octadécanoate de méthyle	2140	2122	traces	-	-	-	-	-	-	-	-	traces
	Linoléate d'éthyle	2159	2159	traces	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyrazines	Triméthylpyrazine	1000	998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-éthyl-2,5-diméthylpyrazine	1069	1079	-	-	-	traces	-	-	-	-	-	-
	Tétraméthylpyrazine	1086	1087	-	-	2,01±1,31	1,20±0,48	3,49±0,98	-	2,87±1,63	-	-	-
	6-éthyl-2,3,5-triméthylpyrazine (t)	-	1161	-	-	0,14±0,13	0,12±0,11	0,25±0,07	-	traces	-	-	-
(t) : tentative d'identification		IRR : indices de rétention relatifs						Masse moyenne (µg/g)					

Références indices de rétention relatifs bibliographiques :

Caractérisation et éléments de différenciation des cacaos dans la vallée du Sambirano à Madagascar (Elisa Bousquet) (mémoire)

Identification of essential oil components by gas chromatography quadrupole (Robert P. Adams)

Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas (Walter Jennings ; Takayuki Shibamoto)

Rôle des constituants chimiques du café vert, du terroir et des traitements post-récolte sur la qualité aromatique du « Bourbon Pointu » (Sébastien Piccino) (thèse)

http://archive.lib.cmu.ac.th/full/t/2008/chem0208kt_app.pdf

<http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-range-1100-1199.php>

<http://www.aseanfood.info/Articles/11018260.pdf>

Au total, 41 molécules comportant principalement des esters et des aldéhydes et plus minoritairement des pyrazines, des cétones, des alcanes, des acides et des alcools ; sont identifiées en CG-SM dont :

- des molécules intrinsèques à la fève verte dont le 2-phényléthanol, l'acétophénone, l'acétate d'éthyle (Bousquet, 2013) ;
- des molécules issues de la fermentation dont le phénylacétaldéhyde, le 5-méthyl-2-phénylhex-2-énal, le benzaldéhyde, l'acide acétique, l'acétate de 3-méthylbutyle, le butanedioate de diéthyle, l'acétate d'éthylphényl, le dodécanoate d'éthyle ;
- des molécules issues de la torréfaction dont la 3-éthyl-2,5-diméthylpyrazine et la tétraméthylpyrazine (Hoskin et Dimick, 1984; Jinap *et al.*, 1998).

Les composés retrouvés le plus souvent parmi les 21 échantillons sont :

- le 2-phényléthanol, le phénylacétaldéhyde, le 2-phénylbut-2-énal, l'octanoate d'éthyle, le dodécanoate d'éthyle présents dans tous les échantillons ;
- le benzaldéhyde, le 5-méthyl-2-phénylhex-2-énal, l'acétate de 2-phényléthyle, le décanoate d'éthyle présents dans 20 échantillons ;
- l'acétate d'éthylphényl présents dans 19 échantillons.

Ces composés sont tous déjà repertoriés parmi les 500 composés volatils connus des produits du cacao (Reed, 2010). Il en est de même des groupes de composés (acides, alcools, aldéhydes, esters, cétones, pyrazines, pyrroles) dans lesquels les constituants de l'arôme ont été identifiés (Dimick et Hoskin, 1981; Belitz *et al.*, 2004). La présence d'alcools, d'esters et de tétraméthylpyrazine indique qu'une partie de cet « arôme fermentaire » est vraisemblablement d'origine microbiologique (Kosuge *et al.*, 1962; Zak *et al.*, 1972; Adamek *et al.*, 1992).

Ces résultats confirment aussi l'étude de Cambrai (Cambrai *et al.*, 2010) sur différents chocolats noirs d'origine différente où deux aldéhydes ont été identifiés comme composés caractéristiques dans le groupe Madagascar. Ils correspondent au 2-phénylbut-2-énal et au 4-méthyl-2-phénylpent-2-énal. Respectivement, le 2-phénylbut-2-énal est généré par l'intermédiaire de la condensation aldolique d'aldéhydes de Strecker et peut fonctionner comme un indicateur de l'intensité de la torréfaction des fèves de cacao (Fadel *et al.*, 2006). Le 4-méthyl-2-phénylpent-2-énal, moins rapporté dans la littérature, semble donner un intense goût amer au cacao (Serra-Bonvehí, 2005).

En accord avec Tixier (2013), quelques molécules constituées par des esters (acétate de 2-phényléthyle, 3-phénylpropanoate d'éthyle, 3-phénylprop-2-énoate de méthyle, 3-phénylprop-2-énoate d'éthyle), des cétones (acétophénone), des alcools (2-phényléthanol) correspondant à des arômes de constitution participent aux notes florales douces et vertes. L'acétate d'isopropyle, l'acétate d'éthyle, le propan-1-ol, l'alcool isoamylique, le butane-2,3-diol, le succinate de diéthyle et le phényléthanol sont des composés souhaitables à la haute qualité de produits de cacao. L'identification des principaux composés produits au cours de la fermentation et du séchage peuvent être d'une aide pour décider quand arrêter la fermentation afin d'éviter la production de composés avec une mauvaise odeur (Rodriguez-Campos *et al.*, 2011).

Concernant l'évolution des composés d'arôme au cours de la fermentation, les points suivants peuvent être soulignés :

- Le temps de fermentation optimale pour obtenir une teneur en composés d'arôme varie selon le type de fèves. Selon les données du tableau X, les Criollos et les Trinitarios ont une teneur en composés volatils totale au bout de 6 jours de fermentation, quelque soit le procédé de fermentation en sac ou en bac quelque soit le producteur (coopératives, paysans/collecteurs, structures industrielles). Selon (Reed, 2010), les Forasteros ont besoin de 5 à 7 jours de

fermentation et les Criollos de 1 à 3 jours alors que les hybrides (Trinitarios) nécessitent environ 3 à 5 jours. Si ces remarques sont valides pour les Trinitarios, le nombre d'essais réduits sur la variété Criollo peut expliquer cette différence par rapport aux données de la littérature.

Tableau X. *Evolution des composés d'arôme au cours de la fermentation*

Type cacao	Type de fermentation	Temps de fermentation (jour)	Structure	Moyenne teneur totale en volatils (µg/g)
Criollo	Bac	2	SOMIA	5,99
Criollo	Bac	4	SOMIA	6,89
Criollo	Bac	6	SOMIA	24,57
Trinitario	Sac	3	Paysans/Collecteurs	9,98
Trinitario	Sac	4	Paysans/Collecteurs	11,46
Trinitario	Sac	5	Paysans/Collecteurs	16,30
Trinitario	Bac	3	Paysans/Collecteurs	7,34
Trinitario	Bac	5	Paysans/Collecteurs	13,96
Trinitario	Bac	6	Coopérative	12,00
Trinitario	Bac	5	SOMIA	10,90
Trinitario	Bac	6	SOMIA	10,97
Trinitario	Bac	3	KASSAM	14,47
Trinitario	Bac	6	KASSAM	12,78

- Le suivi de l'évolution des teneurs en acides, alcools, aldéhydes, cétones, esters (tableau XI) montre que des alcools, des aldéhydes sont présents en tant que principaux groupes de composés alors que les acides et esters sont synthétisés plus tard. Ces faits ont été signalés par Rodriguez-Campos (2011) mentionnant l'apparition des alcools, des aldéhydes et de cétones dans le cacao brut et au début de la fermentation (1 à 2 jour(s)), le développement des alcools, des esters et acides (acide acétique principalement) au milieu de la fermentation (3-5 jours) ; enfin, la synthèse des acides, des esters et d'autres alcools après une durée de fermentation maximale (6-8 jours). Il est intéressant de noter que la fraction aldéhydes+cétones représente entre 18,5 % à 28 % de la fraction volatile pour 6 jours de fermentation. Une concentration élevée d'aldéhydes et de cétones est favorable pour la qualité du cacao (Serra-Bonvehí, 2005).

Tableau XI. Evolution des teneurs en acides, alcools, aldéhydes, cétones, esters

Référence cacao	Type de fermentation	Temps de fermentation (jour)	Structure	Teneur totale en volatils (µg/g)	Teneur totale en volatils par classe (µg/g)				
					Acides	Alcools	Aldéhydes	Cétones	Esters
Criollo-0606-2j	Bac	2	SOMIA	5,51	0,00	2,59	0,58	0,00	2,34
Criollo-0606-6j	Bac	6	SOMIA	24,57	6,29	4,53	5,05	1,84	6,86
Sac1-0705-3j	Sac	3	Paysans/Collecteurs	5,21	0,00	1,34	2,15	0,00	1,72
Sac1-0705-5j-SI	Sac	5	Paysans/Collecteurs	21,93	3,26	1,46	4,06	traces	13,15

• Une analyse plus fine de l'évolution de certains constituants montre que parmi l'ensemble des 21 échantillons, les teneurs en benzaldéhyde, en phénylacétaldéhyde, en 5-méthyl-2-phénylhex-2-énal et en acétate de 2-phényléthyle augmentent régulièrement tandis que pour le décanal elle diminue au cours de la fermentation. Aussi, la comparaison entre les bacs et les sacs quelque soit le temps de fermentation montre que les teneurs sont similaires pour le benzaldéhyde, le phénylacétaldéhyde et le 2-phényléthanol tandis qu'elle est plus élevée pour les bacs par rapport aux sacs concernant les esters. Enfin, la comparaison entre les différentes structures montre que les teneurs en benzaldéhyde, en phénylacétaldéhyde et en 5-méthyl-2-phénylhex-2-énal sont plus élevées dans la coopérative que dans le groupe paysans/collecteurs elles-mêmes plus élevées que dans les sociétés. Par contre, c'est l'inverse pour le 2-phényléthanol et l'acétate de 2-phényléthyle, les teneurs sont plus élevées dans les sociétés que dans le groupe paysans/collecteurs elles-mêmes plus élevées que la coopérative.

Conclusion

Ce travail a permis l'élaboration d'une fiche type pour l'évaluation des liqueurs de cacao ainsi que la constitution d'un panel de onze personnes qualifiées. Cinq critères olfactifs, cinq critères fondamentaux, treize marqueurs gustatifs ont été définis en vue de la comparaison sensorielle de 51 produits. Cette analyse comparative a permis de mettre en évidence :

- une qualité gustative identique des fèves de cacao quelque soit le type de producteur (coopérative, collecteurs, industriels) pour le procédé de fermentation en sac
- une saveur acide plus marquée pour le procédé de fermentation en bac qu'en sac mais peu de différence globale entre les deux procédés
- une évolution des saveurs au cours de la fermentation des fèves de cacao. Quelque soit le procédé et quelque soit le type de producteur, une fermentation minimale de trois jours est nécessaire pour que les caractéristiques (végétal, astringent, animal) soient substituées par le descripteur « doux » au bout de trois jours et aboutissent aux caractères doux, fruité, chocolat au bout de 5 à 6 jours de fermentation ; idéalement de cinq à six jours selon le type de producteur
- une cinétique différente de la fermentation selon la variété Criollo ou Trinitario

L'analyse en composantes principales par le classement des individus dans différents groupes a confirmé ces résultats.

La détermination de la composition chimique a mis en évidence la qualité du cacao de Madagascar grâce à l'identification de certains paramètres (teneur en polyphénols faible, teneur en aldéhydes élevée en fin de fermentation, présence des molécules à note florale et fruitée). Le suivi de la teneur en flavanols et des molécules volatiles (esters, acides, aldéhydes, cétones) au cours de la fermentation a permis de confirmer les résultats de l'analyse sensorielle. La durée de la fermentation pour le développement d'une qualité optimale est comprise entre quatre et six jours selon le type de producteur.

Au terme de ce travail, ces premiers résultats indiquent qu'il est possible pour les paysans et les coopératives d'obtenir une qualité équivalente à celles issues du traitement industriel. L'amélioration des traitements post-récolte associée à l'identification de marqueurs chimiques responsables de la flaveur du cacao amélioreront significativement la qualité du cacao malgache.

3. Partie expérimentale

3. 1. Matériel végétal

Les fèves de cacao, sur lesquelles ont été réalisés les essais, ont été collectées par une précédente stagiaire à Madagascar dans la zone du Sambirano du 5 avril au 4 juillet 2013. Ces échantillons de cacao ont été prélevés pour être les plus représentatifs de la diversité : diversité génétique de la zone (Criollo, Trinitario à amande claire, Trinitario à amande foncée et Forastero) ; diversité de la zone de production (Haut Sambirano et Bas Sambirano) ; diversité des structures de production (producteurs, collecteurs, coopératives et sociétés industrielles) ; diversité des procédés de transformation et des stades de fermentation.

Le prélèvement pour chaque échantillon est de 3 kg de cacao (pour obtenir environ 1 kg de fèves sèches) pris en une fois au centre du contenant. Il est toujours effectué au centre, pour éviter les variations dues à la localisation des fèves. Après chaque prélèvement, le cacao est séché au soleil jusqu'à atteindre une hygrométrie inférieure à 8 %.

Au total 51 échantillons ont été prélevés par la stagiaire précédente (**annexe 3**). Celle-ci n'a pu analyser que 28 échantillons durant son stage.

3. 2. Evaluation de la qualité des fèves

3. 2. 1. Analyse morphologique des fèves

3. 2. 1. 1. Le grainage

Une pesée sur une balance électronique ($\pm 0,01$ g, Ohaus) de 200 fèves de chaque échantillon (échantillons 29 à 51 sauf le 47 de l'**annexe 3**) est réalisée pour obtenir le poids moyen d'une fève et le nombre de fèves pour 100 grammes.

3. 2. 1. 2. Le cut test

Le cut test (ou épreuve à la coupe) est une référence pour déterminer la qualité du cacao sur le marché mondial. Une coupe longitudinale des fèves est effectuée à l'aide d'une

guillotine (Magra 12, Tesserba) de capacité de 50 fèves de cacao prises aléatoirement dans le lot échantillonné. La norme ISO 1114 (1977) stipule une coupe de 300 fèves. Dans notre cas, quatre coupes sont effectuées par échantillon (échantillons 29 à 51 sauf le 47 de l'**annexe 3**) soit un total de 200 fèves par manque de matériel végétal. Les lots de fèves de cacao sont classés en trois catégories marchandes : grade 1, grade 2 et hors norme selon leur proportion en fèves moisies, ardoisées ou défectueuses (germées, mitées, pourries, noires, endommagées, brisées, avec brisures ou coques, plates, à odeur de fumée, à goûts étrangers). Les fèves moisies sont les fèves montrant en coupe longitudinale, un développement de moisissures visibles à l'œil nu (mauvais séchage, mauvais stockage). Les fèves ardoisées sont les fèves de texture compacte ou non, dont les cotylédons sont de couleur ardoisée sur la moitié ou plus de la surface de la coupe longitudinale (pas de fermentation). Les fèves mitées renferment des insectes ou des larves d'insectes, ou bien présentent des signes de dommages causés par des insectes. Les fèves germées sont des fèves dont la radicule a percé le tégument ou présentant un orifice dû au passage, puis à la chute de la radicule. Les fèves plates sont des fèves réduites au seul tégument de la graine c'est-à-dire dont les cotylédons sont absents ou fortement atrophiés.

3. 2. 2. L'analyse sensorielle des liqueurs de cacao

3. 2. 2. 1. Protocole de fabrication des liqueurs de cacao

- Préparation de l'étuve ventilée (pour torréfaction)
 - Régler la température à 125 °C
 - Préchauffer les grilles dans l'étuve
 - Une fois la température voulue atteinte, retirer la grille du haut, la poser sur la pailleasse, étaler la moitié des fèves entières en monocouche sur la grille, remettre la grille dans l'étuve
 - Retirer la grille du milieu et faire de même avec la moitié restante
 - Compter environ 5 min pour atteindre de nouveau 125 °C
 - Laisser alors les fèves 25 min dans l'étuve
- Broyage grossier
 - Passer les fèves dans le concasseur (Capco) (2 passages successifs)
- Séparation coque/cotylédon
 - Verser petit à petit les fèves broyées au séparateur (Capco) (2 passages successifs)

- Eliminer manuellement les coques restantes
 - Fabrication de la liqueur de cacao
 - Mettre en route le pétrin (Capco) et attendre qu'il chauffe (45 °C)
 - Verser au fur et à mesure les cotylédons de cacao pour éviter tout débordement
 - Une fois tous les cotylédons versés, compter 30 min pour obtenir une liqueur
 - Raffinage (raffineur Exakt)
 - Régler l'espacement à 4 en entrée (rouleau arrière), à 2 en sortie (rouleau avant) et à vitesse 6 afin d'obtenir un raffinage à 18 µm
 - Verser la liqueur en entrée
 - Récupérer le produit avec une spatule et étaler dans une moule en plastique pour obtenir des tablettes
- Les tablettes sont conservées au réfrigérateur à 16 °C.

3. 2. 2. Constitution et sélection du panel

Un jury de 14 personnes (2 experts, 8 confirmés, 4 initiés) a été constitué au départ. Il comprend 6 hommes (1 expert, 3 confirmés, 2 initiés), 8 femmes (1 experte, 5 confirmées, 2 initiées), d'âge moyen 40 ans.

Après les tests d'aptitude, le jury final est constitué de 11 juges : 4 hommes (1 expert, 2 confirmés, 1 initié), 7 femmes (1 experte, 4 confirmées, 2 initiées).

3. 2. 2. 3. Préparation des séances de dégustation

Un plan d'expérience issu du logiciel XI Stat (Addinsoft, Paris, France) module MX spécifique aux traitements de données sensorielles a été réalisé pour 15 juges, 51 liqueurs de cacao et 2 répétitions pour chaque liqueur. Le logiciel génère un code à 3 lettres pour chaque liqueur et un ordre bien précis de dégustation des liqueurs par série de 4 et pour 3 répétitions de chaque liqueur. Compte tenu du temps imparti pour le stage, 2 répétitions de chaque liqueur sont réalisées. 6 séances de dégustation ont eu lieu afin de faire déguster les 51 liqueurs de cacao en 2 répétitions (16 échantillons à déguster par séance et 19 pour les deux dernières séances).

4 à 5 carrés de liqueur sont mis dans des vials en verre (Pyrex, France) avec une étiquette du code de la liqueur sur le bouchon. 5 vials de chaque échantillon sont préparés pour chaque séance afin de faciliter la dégustation des 14 juges.

3. 2. 2. 4. Séances de dégustation

Les vials sont mis dans des bains chauffants à une température de 48 °C (température optimale pour ressentir les différents arômes) 45 minutes avant la dégustation. Les juges sont disposés sur une paillasse munie de cloison entre chaque juge. Dans chaque box sont disposées 4 feuilles d'analyse sensorielle (**annexe 1**) où sont notés les produits à déguster. Les juges doivent compléter la feuille en donnant une note allant de 0 à 10 (nombre entier et unique) pour chaque descripteur et chaque échantillon. De l'eau et des biscottes sont à la disposition des juges pour un retour à un palais neutre entre les différents produits.

3. 2. 2. 5. Analyse des résultats

Les tests statistiques et les analyses de données mis en œuvre pour le traitement des résultats sont réalisés par le logiciel XI Stat module MX.

3. 3. Analyse chimique

3. 3. 1. La composition chimique par la SPIR

50 g de fèves de cacao non torréfiées des 23 échantillons (29 à 51 de l'**annexe 3**) sont décortiquées à l'aide d'un scalpel et conservées à - 80 °C dans des pots en plastique. Juste avant le broyage, les fèves sont sorties au dernier moment du congélateur. Elles sont alors séparées en 3 tas de taille égale afin d'effectuer 3 broyages pour un même échantillon. Elles sont ensuite plongées dans de l'azote liquide afin de les refroidir et durcir pour faciliter le broyage. Après évaporation totale de l'azote liquide, les fèves sont passées au broyeur ultracentrifuge (type ZM 200, Retsch) à 14000 rpm. Le tamis utilisé est de taille 0,5 mm. Les poudres sont conservées à - 80 °C dans des sachets en aluminium fermés sous vide.

Lorsque tous les échantillons sont sous forme de poudre, l'analyse au SPIR est réalisée. L'appareil de mesure utilisé est un spectrophotomètre avec mono chromoteur à réseau holographique (Foss modèle 6500, Nanterre). Environ 3 g de poudre sont déposés dans des mini coupelles équipées d'une fenêtre en quartz. Les poudres ainsi préparées sont mesurées en réflectance diffuse pour les longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 2500 nm, avec un pas de 2 nm. Le spectre d'absorption est exprimé sous la forme de $\text{Log}(1/R)$ ou R est la réflectance à chaque longueur d'onde.

3. 3. 2. Les composés volatils par SPME

3. 3. 2. 1. Extraction

Les composants volatils de la poudre de cacao ont été extraits par la méthode SPME avec une fibre en silice recouverte de divinylbenzène/carboxène/polydiméthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS), d'épaisseur 50/30 μm de la marque Supelco. La méthode retenue pour l'extraction des molécules est :

- Prélèvement de 3,5 g de poudre de cacao torréfié (moulu : 0,5 mm) placée dans un vial hermétique de 11 mL,
- Ajout de 50 μL d'étalon interne (solution de décan-1-ol à 3 ‰ (m/v) dilué dans du méthanol),
- Ajout de 3 mL d'eau déionisée (MilliQ ; 0,22 μm),
- Le vial est placé au bain-marie à 60 °C,
- Le temps d'équilibre est de 30 min,
- La fibre SPME est introduite dans l'espace de tête pendant le temps de piégeage de 60 min.

3. 3. 2. 2. Séparation et identification des composés

Dans le cas d'une spectrométrie de masse, la détection est basée sur le rapport masse/charge d'un analyte. Les molécules d'analytes dans la phase vapeur sont bombardées avec un faisceau d'électrons à haute énergie. Les ions positifs produits par le bombardement sont séparés dans un champ magnétique sur la base de leur rapport masse/charge de rapport (m/z) et le signal à partir du spectre de masse enregistré qui est présenté comme un graphique tracé par ordinateur d'abondance (intensité maximale) par rapport à m/z .

Dans notre cas, les composants piégés sur la fibre sont désorbés (4 min) dans l'injecteur en mode splitless (250 °C) d'un chromatographe à phase gazeuse (6890 GC, Agilent Technologies) couplé à un spectrophotomètre de masse (5973 MS, Agilent Technologies). Les composants volatils sont séparés par une colonne capillaire de 60 m de long et 320 μm de diamètre et un film d'épaisseur 0,25 μm (SPB-5, Agilent). Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 0,8 mL/min. Le four du CG est initialement à 45 °C et le pas de programmation de 4 °C/min, jusqu'à atteindre 250 °C suivi d'un isotherme à 250 °C pendant

30 min. Les composants sont fragmentés par impact électronique (70 eV) et le spectre de masse de ces molécules est enregistré.

Les composants sont identifiés en comparant : leur spectre de masse avec ceux de deux bases de données commerciales (NIST02.L et wiley7n.l) et la valeur de leur indice de rétention calculé (IR), à celle de la littérature.

Bibliographie

- Afoakwa E. O. (2010). "Chocolate science and technology." *Wiley-Blackwell, Oxford*.
- Akkerman R., Farahani P. and Grunow M. (2010). "Quality, safety and sustainability in food distribution : a review of quantitative operations management approaches and challenges." *OR Spectrum* **32**(4): 863-904.
- Alvarez C., Pérez E., Cros E., Lares M., Assemet S., Boulanger R. and Davrieux F. (2012). "The use of near infrared spectroscopy to determine the fat, caffeine, theobromine, and (-) epicatechin, contents in unfermented and sun-dried Criollo cocoa." *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **20**(2): 307-315.
- Barel M. (2009). "Du cacao au chocolat, l'épopée d'une gourmandise." *Quae*.
- Bastide P. (2007). "Le cacaoyer, base d'un bon chocolat." *Découverte* **352-353**: 23-29.
- Beckett S. T. (2009). "Industrial chocolate manufacture and use." *Wiley-Blackwell, New York, Etats-Unis 4ème édition*: 192.
- Belitz H.-D., Grosch W. and Schieberle P. (2004). "Food Chemistry." *Springer-Verlag, Heidelberg, Allemagne 3ème édition révisée*.
- Bicchi C., Ruosi M. R., Cagliero C., Cordero C., Liberto E., Rubiolo P. and Sgorbini B. (2011). "Quantitative analysis of volatiles from solid matrices of vegetable origin by high concentration capacity headspace techniques : determination of furan in roasted coffee." *Journal of chromatography A* **1218**(6): 753-762.
- Bonaparte A., Alikhani Z., Madramootoo C. A. and Raghavan V. (1998). "Some quality characteristics of solar-dried cocoa beans in St Lucia." *Journal of the Science of Food and Agriculture* **76**(4): 553-558.
- Boulanger R. (2007). "Les secrets aromatiques du chocolat." *Découverte* **352-353**: 36-41.
- Bousquet E. (2013). "Caractérisation et éléments de différenciation des cacaos dans la vallée du Sambirano à Madagascar." *Mémoire de diplôme d'ingénieur*.
- Braudeau J. (1969). "Le cacaoyer." *Techniques agricoles et productions tropicales. Maisonneuve et Larose, Paris, France*: 304 p.
- Caligiani A., Cirlini M., Palla G., Ravaglia R. and Arlorio M. (2007). "GC-MS detection of chiral markers in cocoa beans of different quality and geographic origin." *Chirality* **19**: 329-334.
- Cambrai A., Marcic C., Morville S., Sae Houer P., Bindler F. and Marchioni E. (2010). "Differentiation of chocolates according to the cocoa's geographical origin using chemometrics." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58**(3): 1478-1483.
- Cuatrecasas J. (1964). "Cacao and its allies : a taxonomic revision of the genus *Theobroma*." *Bulletin of the United States National Museum, Proc. U.S. National Herbarium* **35**: 377-614.
- de Brito E. S., García N. H. P., Gallão M. I., Cortelazzo A. L., Fevereiro P. S. and Braga M. R. (2001). "Structural and chemical changes in cocoa (*Theobroma cacao* L) during fermentation, drying and roasting." *Journal of the Science of Food and Agriculture* **81**(2): 281-288.
- Dimick P. S. and Hoskin J. M. (1981). "Chemico-physical aspects of chocolate processing – a review." *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal* **14**(4): 269-282.
- Escofier B. and Pagès J. (1998). "Analyses factorielles simples et multiples." *Dunod, Paris*.
- Fadel H. H. M., Abdel Mageed M. A., Abdel Samad A. K. M. E. and Lotfy S. N. (2006). "Cocoa substitute : evaluation of sensory qualities and flavour stability." *European Food Research and Technology* **223**: 125-131.
- Gorecki T. and Pawliszyn J. (1995). "Sample introduction approaches for Solid Phase Microextraction/Rapid GC." *Analytical Chemistry* **67**(18): 3265-3274.
- Guehi S. T., Dabonne S., Ban-Koffi L., Kedjebo D. K. and Zahouli G. I. B. (2010). "Effect of turning beans and fermentation method on the acidity and physical quality of raw cocoa beans." *Journal of Food Science and Technology* **2**(3): 163-171.
- Hansen C. E., del Olmo M. D. and Burri C. (1998). "Enzyme activities in cocoa beans during fermentation." *Journal of the Science of Food and Agriculture* **77**(2): 273-281.
- Hoskin J. C. and Dimick P. S. (1984). "Role of sulfur compounds in the development of chocolate flavours - A review." *Process Biochemistry* **19**: 150-156.

- Hue C., Gunata Z., Bergounhou A., Assemat S., Boulanger R., Sauvage F. X. and Davrieux F. (2014). "Near Infrared Spectroscopy as a new tool to determine cocoa fermentation levels through ammonia nitrogen quantification." *Food Chemistry* **148**: 240–245.
- Ilangantileke S. G., Wahyudi T. and Bailon M. G. (1991). "Assessment methodology to predict quality of cocoa beans for export." *Journal of Food Quality* **14**(6): 481–496.
- Jinap S., Thien J. and Yap T. N. (1994). "Effect of drying on acidity and volatile fatty acids content of cocoa beans." *Journal of the Science of Food and Agriculture* **65**: 67–75.
- Jinap S., Wan-Rosli W. I., Russly A. R. and Nordin L. M. (1998). "Effect of roasting time and temperature on volatile component profiles during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao*)." *Journal of the Science of Food and Agriculture* **77**(4): 441–448.
- Kealey K. S., Snyder R. M., Romanczyk L. J., Hammerstone J. F., Buck M. M. and Cipolla G. G. (2004). "Cocoa extracts prepared from cocoa solids having high cocoa polyphenol contents. Mars, Incorporated." *Patent US 6,737,088 B1*.
- Krysiak W., Adamski R. and Zyzelewicz D. (2013). "Factors affecting the colour of roasted cocoa bean." *Journal of Food Quality* **36**: 21–31.
- Lainé K. (2001). "Survey of farming practices on cocoa farms in Côte d'Ivoire." *Rapport d'étude de terrain*: 28 p.
- Lebart L., Morineau A. and Piron M. (2006). "Statistiques exploratoires multidimensionnelles." *Dunod, Paris 4ème édition*.
- Lima L. J. R., Almeida M. H., Nout M. J. R. and Zwietering M. H. (2011). "*Theobroma cacao* L., "the food of the gods": quality determinants of commercial cocoa beans, with particular reference to the impact of the fermentation." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **51**(8): 731–761.
- Loor R. G., Risterucci A. M., Courtois B., Fouet O., Jeanneau M., Rosenquist E., Amores F., Vasco A., Medina M. and Lanaud C. (2009). "Tracing the native ancestors of the modern *Theobroma cacao* L. population in Ecuador." *Tree Genetics and Genomes* **5**(3): 421–433.
- Lucisano M., Casiraghi E. and Mariotti M. (2006). "Influence of formulation and processing variables on ball mill refining of milk chocolate." *European Food Research and Technology* **223**: 797–802.
- Luna F., Crouzillat D., Cirou L. and Bucheli P. (2002). "Chemical composition and flavor of ecuadorian cocoa liquor." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(12): 3527–3532.
- Motamayor J. C., Lachenaud P., da Silva e Mota J. W., Loor R., Kuhn D. N., Brown J. S. and Schnell R. J. (2008). "Geographic and genetic population differentiation of the Amazonian chocolate tree (*Theobroma cacao* L)." *PLoS One* **3**(10): e3311.
- Motamayor J. C., Risterucci A. M., Heath M. and Lanaud C. (2003). "Cacao domestication II : progenitor germplasm of the Trinitario cacao cultivar." *Heredity* **91**(3): 322–330.
- Owusu M. (2010). "Influence of raw material and processing on aroma in chocolate." *Thèse, Université de Copenhague*.
- Pawliszyn J. (2000). "Theory of Solid-Phase Microextraction." *Journal of Chromatographic Science* **38**(7): 270–278.
- Reed S. (2010). "Sensory analysis of chocolate liquor."
- Rodriguez-Campos J., Escalona-Buendía H. B., Orozco-Avila I., Lugo-Cervantes E. and Jaramillo-Flores M. E. (2011). "Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation and drying processes using principal components analysis." *Food Research International* **44**: 250–258.
- Rohan T. A. (1958). "Processing of raw cocoa. I. Small-scale fermentation." *Journal of the Science of Food and Agriculture* **9**(2): 104–111.
- Rössner S. (1997). "Chocolate – divine food, fattening junk or nutritious supplementation ?" *European Journal of Clinical Nutrition* **51**(6): 341–345.
- Saltini R. and Akkerman R. (2012). "Testing improvements in the chocolate traceability system : impact on product recalls and production efficiency." *Food Control* **23**(1): 221–226.
- Saltini R., Akkerman R. and Frosch S. (2013). "Optimizing chocolate production through traceability : A review of the influence of farming practices on cocoa bean quality." *Food Control* **29**: 167–187.

- Serra-Bonvehí J. (2005). "Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder." *European Food Research and Technology* **221**(1-2): 19–29.
- Stark T., Bareuther S. and Hofmann T. (2006). "Molecular definition of the taste of roasted cocoa nibs (*Theobroma cacao*) by means of quantitative studies and sensory experiments." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**(15): 5530-5539.
- Timbie D. J., Sechrist L. and Keeney P. G. (1978). "Application of high-pressure liquid chromatography to the study of variables affecting theobromine and caffeine concentrations in cocoa beans." *Journal of Food Science* **43**(2): 560-565.
- Tixier C. (2013). "De l'arbre à cacao au chocolat : voyage à la source des arômes et des saveurs." *Phytothérapie* **11**: 79-84.
- Tomlins K. I., Baker D. M., Daplyn P. and Adomako D. (1993). "Effect of fermentation and drying practices on the chemical and physical profiles of Ghana cocoa." *Food Chemistry* **46**(3): 257-263.
- Torres-Moreno M., Tarrega A., Costell E. and Blanch C. (2011). "Dark chocolate acceptability : influence of cocoa origin and processing conditions." *Journal of the Science of Food and Agriculture* **92**(2): 404–411.
- Van der Vorst J. G. A. J. (2006). "Product traceability in food-supply chains." *Accreditation and Quality Assurance* **11**(1-2): 33-37.
- Wolters B. (1999). "Zur verbreitungsgeschichte und ethnobotanik indianischer kulturpflanzen, insbesondere des kakaobaums." *Journal of Applied Botany and Food Quality* **73**: 128–137.
- Wood J. E., Allaway D., Boulton E. and Scott I. M. (2010). "Operationally realistic validation for prediction of cocoa sensory qualities by high-throughput mass spectrometry." *Analytical Chemistry* **82**(14): 6048–6055.
- Yang X. and Peppard T. (1994). "Solid-Phase Microextraction for flavor analysis." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**(9): 1925-1930.
- Zahouli G. I. B., Guehi S. T., Fae A. M., Ban-Koffi L. and Nemlin J. G. (2010). "Effect of drying methods on the chemical quality traits of cocoa raw material." *Advance Journal of Food Science and Technology* **2**(4): 184-190.

Liste des tableaux et des figures

Figure 1.	Organisation de la filière cacao de la zone du Sambirano (Bousquet, 2013)	20
Figure 2.	Pouvoir discriminant par juge (%)	30
Figure 3.	Pouvoir de répétabilité par juge.....	31
Figure 4.	Classification des juges	32
Figure 5.	Profils sensoriels des liqueurs de cacao pour les 3 structures en bac à 5 et 6 jours de fermentation	35
Figure 6.	Profils sensoriels des liqueurs de cacao pour les 3 structures en bac et sac à 5 et 6 jours de fermentation	36
Figure 7.	Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en bac de Trinitario chez les Paysans/Collecteurs	38
Figure 8.	Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en bac de Trinitario chez la SOMIA	39
Figure 9.	Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en sac de Trinitario chez les Paysans/Collecteurs	41
Figure 10.	Profils descriptifs d'un suivi de fermentation en bac de Criollo chez la SOMIA	42
Figure 11.	ACP des 51 échantillons.....	46
Figure 12.	ACP suivant les descripteurs et le temps de fermentation.....	47
Figure 13.	Profil des 3 classes des liqueurs selon la CAH.....	49
Figure 14.	Spectre corrigé de l'écart-type des absorbances en fonction des longueurs d'onde des 51 échantillons analysés	51
Figure 15.	Evolution de la teneur en polyphénols totaux des 51 échantillons regroupés par jour de fermentation	53
Figure 16.	Evolution de la teneur en épicatechine des 51 échantillons regroupés par jour de fermentation	53
Figure 17.	Evolution de la teneur en azote ammoniacal des 51 échantillons regroupés par jour de fermentation	54
Figure 18.	Ratio théobromine/caféine en fonction de la teneur en caféine des 51 échantillons analysés..	55
Tableau I.	Statistiques descriptives pour les 12 juges sur les 24 descripteurs	29
Tableau II.	Performance des juges basée sur le modèle d'ANOVA.....	31
Tableau III.	Classification des 51 échantillons selon leur structure d'origine.....	34
Tableau IV.	Pouvoir discriminant par descripteur pour un panel de 11 juges.....	37
Tableau V.	Discrimination des produits par la somme des descripteurs significatifs	44
Tableau VI.	Répartition des 51 liqueurs selon la CAH	48
Tableau VII.	Principaux pics de variation dans les spectres et les correspondances chimiques	52
Tableau VIII.	Composition en acides gras du beurre de cacao (Barel, 2009)	52
Tableau IX.	Molécules identifiées dans les 21 échantillons de poudre de cacao torréfié.....	57
Tableau X.	Evolution des composés d'arôme au cours de la fermentation.....	61
Tableau XI.	Evolution des teneurs en acides, alcools, aldéhydes, cétones, esters.....	62

Annexes

Annexe 1. Fiche d'analyse sensorielle de liqueur de cacao

ANALYSE SENSORIELLE CIRAD

Cacao

Date		Nom				
		Code produit				
	Variable					
Au Nez	Fruité					
	Doux					
	Cacao					
	Chocolat					
	Végétal					
En Bouche	Acidité					
	Amertume					
	Astringence					
	Cacao					
	Chocolat					
	Doux (caramel, miel...)					
	Fruits jaunes					
	Fruits rouges					
	Fruits secs (noisette, amande...)					
	Végétal (vert, herbeux, foin...)					
	Floral (parfum, fleurs...)					
	Pharmaceutique (chimique)					
	Animal (cuir)					
	Grillé					
	Epicé (régλισse,vanille, poivre...)					
	Boisé					
	Sous-Bois (moisi, terreux...)					
	Alcoolique (fermenté)					
	Qualité globale					
		Remarques				

Echelle à onze points pour l'évaluation des saveurs et des arômes

- | | |
|----|---------------|
| 0 | Absence |
| 2 | Très faible |
| 4 | Faible |
| 6 | Net |
| 8 | Prononcé |
| 10 | Très prononcé |

Echelle à onze points pour l'évaluation de la qualité globale

- 0 Très désagréable
2 Désagréable
4 Plutôt désagréable
6 Plutôt agréable
8 Agréable
10 Très agréable

Annexe 2. Base de données des 51 échantillons du Sambirano

Code Cirad 2014	Référence échantillon	Date de récolte	Temps de fermentation (jour)	Nombre de brassages	Procédé de fermentation	Structure
1	KASSAM STD-3j	en stock	3	2	bac	société KASSAM
2	KASSAM SUP-6j	05/06/2013	6	2	bac	société KASSAM
3	SOM1-2504-6j	25/04/2013	6	3	bac	SOMIA
4	SOM2-1005-0j	10/05/2013	0	0	bac	SOMIA
5	SOM2-1005-2j	10/05/2013	2	0	bac	SOMIA
6	SOM2-1005-4j	10/05/2013	4	1	bac	SOMIA
7	SOM2-1005-5j	10/05/2013	5	2	bac	SOMIA
8	SOM2-1005-6j	10/05/2013	6	3	bac	SOMIA
9	SOM3-0806-6j	08/06/2013	6	3	bac	SOMIA
10	CRIOLLO1-2904-0j	29/04/2013	0	0	bac	SOMIA
11	CRIOLLO1-2904-4j	29/04/2013	4	1	bac	SOMIA
12	CRIOLLO en stock	11/2012_12/2012	4	2	bac	SOMIA
13	CRIOLLO2-0606-6j	06/06/2013	6	3	bac	SOMIA
14	BAC1-2204-2j	22/04/2013	2	1	bac	collecteur indépendant (CI)
15	BAC3-0206-3j-SS	02/06/2013	3	0	bac	paysan-CI
16	BAC5-2406-0j	24/06/2013	0	0	tonneau	CI
17	BAC5-2406-3j	24/06/2013	3	0	tonneau	CI
18	BAC5-2406-5j	24/06/2013	5	1	tonneau	CI
19	BAC4-SEC-6j	sec	6	2	bac	coopérative Bemazava ADAPS
20	SAC1-0705-0j	07/05/2013	0	0	sac	paysan
21	SAC1-0705-3j	07/05/2013	3	0	sac	paysan
22	SAC1-0705-5j-SS	07/05/2013	5	1	sac	paysan
23	SAC2-2305-0j	23/05/2013	0	0	sac	CI
24	SAC2-2305-3j	23/05/2013	3	0	sac	CI
25	SAC3-SEC-3j	sec	3	0	sac	CI
26	SAC4-SEC-3j	sec	3	0	sac	CI
27	SAC5-2406-3j	24/06/2013	3	0	sac	CI
28	SAC5-2306-4j	23/06/2013	4	0	sac	CI
29	SAC3-0406-0j	04/06/2013	0	0	sac	CI
30	SAC3-0306-1j	03/06/2013	1	0	sac	CI

Annexe 2 (suite et fin)

Code Cirad 2014	Référence échantillon	Date de récolte	Temps de fermentation (jour)	Nombre de brassages	Procédé de fermentation	Structure
31	SAC4-0306-1j	03/06/2013	1	0	sac	CI
32	SAC4-0206-2j	02/06/2013	2	0	sac	CI
33	SAC5-2406-0j	24/06/2013	0	0	sac	CI
34	BAC1-2204-0j	22/04/2013	0	0	bac	CI
35	BAC1-2204-1j	22/04/2013	1	0	bac	CI
36	BAC4-0306-1j	03/06/2013	1	0	bac	coopérative Bemazava ADAPS
37	BAC4-3005-4j	30/05/2013	4	1	bac	coopérative Bemazava ADAPS
38	SAC1-0705-5j-SI	07/05/2013	5	1	sac	paysan
39	BAC2-2705-0j	27/05/2013	0	0	bac	paysan-CI
40	BAC3-0206-1j	02/06/2013	1	0	bac	paysan-CI
41	BAC3-0206-3j	02/06/2013	3	0	bac	paysan-CI
42	SOM1-2504-0j	25/04/2013	0	0	bac	SOMIA
43	SOM1-2504-2j	25/04/2013	2	0	bac	SOMIA
44	SOM1-2504-4j	25/04/2013	4	1	bac	SOMIA
45	SOM1-2504-5j	25/04/2013	5	2	bac	SOMIA
46	CRIOLLO1-2904-2j	29/04/2013	2	0	bac	SOMIA
47	CRIOLLO2-0606-2j	06/06/2013	2	0	bac	SOMIA
48	SOM3-0806-0j	08/06/2013	0	0	bac	SOMIA
49	SOM3-0806-2j	08/06/2013	2	0	bac	SOMIA
50	SOM3-0806-4j	08/06/2013	4	1	bac	SOMIA
51	SOM3-0806-5j	08/06/2013	5	2	bac	SOMIA

Annexe 3. Discrimination des produits par les descripteurs

Liqueur/Descripteur	Vég	Ss-Bois	Ame	Ast	O Vég	Ani	Boi	Phar	Gri	Fr S	Kko	Alc	O kko	Flo	Epi	Fr R	Aci	O Choc	O Fr	O Do	Doux	Choc	Fr J	Qlt
1	-	-	-	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	-	+	NS	NS	NS	+	+	+	+	NS	+	+	+
2	-	-	-	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	+	+	NS	+	NS	+	NS	+
3	-	NS	-	-	NS	NS	NS	NS	-	-	NS	NS	+	NS	NS	NS	+	+	NS	+	NS	NS	NS	+
4	+	+	+	+	+	+	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	NS	+	+	NS	NS	+	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	NS	-	NS
6	NS	-	NS	-	-	NS	NS	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	+	+	NS	+	NS	NS	NS	+
7	NS	-	NS	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	+	+	NS	+	NS	NS	NS	NS	+
8	-	-	-	-	NS	NS	NS	-	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+
9	-	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	+
10	+	+	+	+	+	+	+	NS	NS	+	NS	+	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	NS	-	-
11	-	-	NS	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	+	+	+	+	NS	NS	+	+
12	-	-	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	+	NS	+
13	-	-	-	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	+	+	+	+	NS	+
14	-	NS	NS	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
15	-	NS	NS	-	-	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	+
16	+	+	+	+	+	+	+	NS	+	NS	NS	NS	-	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	NS	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	+
18	-	-	-	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	+	NS	+	+	+	+	NS	NS	+
19	-	-	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	+	+	+	NS	+	+	NS	NS	+
20	+	+	+	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	+	+
22	-	-	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	NS	NS	+	NS	+	NS	+
23	+	+	+	+	+	+	+	+	NS	NS	NS	NS	-	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	NS	NS	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	+	+	NS	+
25	-	-	-	-	-	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	+	NS	+	NS	NS	+	+	+

+ : coefficient significativement positif

- : coefficient significativement négatif

NS : coefficient non significatif

Annexe 3 (suite et fin)

Liqueur/Descripteur	Vég	Ss-Bois	Ame	Ast	O Vég	Ani	Boi	Phar	Gri	Fr S	Kko	Alc	O kko	Flo	Epi	Fr R	Aci	O Choc	O Fr	O Do	Doux	Choc	Fr J	Qlt
26	-	-	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+
27	+	NS	+	NS	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	NS	-	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	+	+	NS	NS	+	+	NS	+
29	+	+	+	+	NS	+	NS	+	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	+	+	+	+	+	+	NS	+	NS	-	NS	+	-	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	+	+	+	+	NS	+	+	+	NS	NS	NS	+	NS	NS	-	NS	-	-	-	-	-	-	-	-
32	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	+	NS	NS	NS	NS	+
33	+	+	+	+	+	+	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	+	+	+	+	+	+	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	NS	-	-	NS	-	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	+	+	+	+	+
36	NS	NS	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	+	NS	-	NS	NS
37	-	-	-	NS	-	NS	-	NS	NS	-	-	+	NS	NS	NS	+	+	+	+	+	+	+	+	+
38	-	-	-	NS	-	-	-	NS	NS	NS	-	+	NS	NS	NS	+	+	+	+	+	+	+	+	+
39	+	+	+	+	+	NS	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	+	+	+	+	+	+	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	-	-	-	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	+	+	+	+
42	+	+	+	+	+	+	+	+	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	-	-	-	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	+	NS	+	+	+	+	+
44	-	-	-	NS	-	-	NS	NS	NS	-	-	+	NS	NS	NS	+	+	+	+	+	NS	+	+	NS
45	-	-	-	-	-	-	-	NS	NS	-	-	+	-	NS	NS	+	+	+	+	+	+	NS	+	NS
46	-	-	-	-	-	-	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	+	+	+	+	+
47	+	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
48	+	+	+	+	+	+	+	+	NS	NS	NS	NS	NS	-	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49	+	+	+	NS	+	NS	+	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-	-	NS	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	+	+	NS	+	+	+	+	+	+
51	-	-	-	NS	-	-	-	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	NS	+	NS	NS	NS	+	+	+	NS

+ : coefficient significativement positif

- : coefficient significativement négatif

NS : coefficient non significatif

Résumé

Le cacao de Madagascar figure parmi les rares cacaos fins de la planète. Peu d'études concernant la filière cacaoyère malgache ont été réalisées. Ce travail a pour but de mettre en lumière des liens pouvant exister entre les modes de transformation post-récolte des divers producteurs de fèves de cacao et leur qualité sensorielle. Après avoir établi une liste de descripteurs sensoriels pour les fèves de cacao torréfiées et la constitution d'un panel de dégustateurs, les échantillons provenant de divers producteurs de la région du Sambirano (Nord Ouest de Madagascar) ont été comparés du point de vue sensoriel, de leur composition en polyphénols et en composés volatils. Les analyses sensorielles et chimiques ont confirmé la qualité des cacao malgache et ont montré une qualité équivalente quelque soit le type de producteur après 5 à 6 jours de fermentation.

Mots-clés : Cacao ; SPIR ; Analyse sensorielle ; Arômes ; SPME ; CG-SM ; Madagascar

Abstract

Cocoa of Madagascar is among the few fine cocoas in the world. Few studies on Malagasy cocoa sector were conducted. Highlight the possible relationship between modes of postharvest various producers of cocoa beans and their sensory quality processing this work aims. Having established a list of sensory descriptors for cocoa beans roasted and the establishment of a panel of tasters, samples from various producers in the region Sambirano (northwestern Madagascar) were compared sensory point of view, their polyphenol composition and volatile compounds. Sensory and chemical analyzes have confirmed the quality of cocoa and Madagascar showed a similar quality of the type of producer after 5-6 days of fermentation.

Key words : Cocoa ; NIRS ; Sensory analysis ; Aroma ; SPME ; GC-MS ; Madagascar